
Perowskitsolarzellen - Entwicklung und Charakterisierung

Perovskite Solar Cells - Development and Characterisation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Carolin Wittich aus Darmstadt

Tag der Einreichung: 04.03.2019, Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und
Geowissenschaften
Geomaterialwissenschaft und
Oberflächenforschung



Graduate School of
**Energy Science
and Engineering**

Perowskitesolarzellen - Entwicklung und Charakterisierung
Perovskite Solar Cells - Development and Characterisation

Genehmigte Dissertation von Carolin Wittich aus Darmstadt

1. Gutachten: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Tag der Einreichung: 04.03.2019

Tag der Prüfung: 23.04.2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-90011](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-90011)

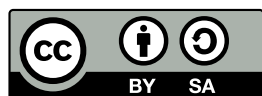
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/9001>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von TUprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	3
1.1	Einführung	3
1.2	Literaturüberblick	3
1.3	Ziel der Arbeit	5
2	Theoretische Grundlagen und Methodik	7
2.1	Theoretische Grundlagen	7
2.1.1	Halbleiter und Halbleitergrenzflächen	7
2.1.2	Wachstum dünner Schichten	11
2.2	Aufbau und verwendete Materialien in einer Perowskitsolarzelle	12
2.2.1	Kontaktmaterialien	14
2.2.2	TiO ₂	14
2.2.3	C ₆₀	14
2.2.4	Perowskit	14
2.2.5	Spiro-MeOTAD	15
2.3	Experimentelle Durchführung und Versuchsaufbau	16
2.3.1	Substratreinigung	16
2.3.2	TiO ₂	17
2.3.3	Darmstädter Integriertes System für Solarzellenforschung	17
2.3.4	Physikalische Gasphasenabscheidung	21
2.3.5	Fertigstellung der Solarzellen	22
2.4	Charakterisierung	22
2.4.1	Photoelektronenspektroskopie	22
2.4.2	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	27
2.4.3	Röntgendiffraktometrie	29
2.4.4	Sonstige Methoden	30
3	Effizienzentwicklung	33
3.1	Einfluss des MAI Partialdrucks in Abhängigkeit des gewählten Frontkontaktes FTO bzw. ITO	33
3.2	Optimierung des Frontkontaktes mit C ₆₀	39
3.3	Zusammenfassung	43
4	Wachstum von Perowskitschichten	45
4.1	Herausforderungen bei der Vakuumdeposition von Perowskitschichten	46
4.2	Sequentielle Deposition	48
4.2.1	PbCl ₂ - und PbI ₂ -Basisschichten	48

4.2.2	PbCl ₂ als Basisschicht	48
4.2.3	PbI ₂ als Basisschicht	63
4.2.4	Zusammenfassung	65
4.3	Coevaporation	67
4.3.1	Coevaporation von PbCl ₂ und MAI	67
4.3.2	Zusammenfassung	73
5	Grenzflächen	75
5.1	TiO ₂ /Perowskit-Grenzfläche	75
5.1.1	Bestimmung der Modifikation TiO ₂	75
5.1.2	Bestimmung der Bandlücke TiO ₂	78
5.1.3	Bestimmung der Bandlücke von MAPbI ₃	78
5.1.4	Anderson-Modell	80
5.1.5	Grenzflächenexperiment	81
5.2	Perowskit/spiro-MeOTAD-Grenzfläche	88
5.2.1	Anderson-Modell	88
5.2.2	Grenzflächenexperiment	88
5.3	Banddiagramm der gesamten Perowskitsolarzelle	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
7	Anhang	101
	Abbildungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	111
	Literaturverzeichnis	123
	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	126
	Danksagung	129
	Lebenslauf	130

1 Motivation

1.1 Einführung

Steigende Bevölkerungszahlen und zunehmende Industrialisierung haben einen wachsenden Energiebedarf weltweit zur Folge. Die Verwendung fossiler Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas, Uran oder Kohle führt zu einer immensen Umweltbelastung, die sich in der globalen Erwärmung sowie in Katastrophen, wie z.B. der Ölpest im Golf von Mexiko 2010 und die Naturkatastrophe von Fukushima 2011 widerspiegeln. Daher ist der Umstieg auf eine nachhaltige Energieversorgung mit regenerativen Energien im Rahmen einer Energiewende dringend notwendig. In Deutschland soll diese auf Grundlage des Gesetzes für den Ausbau erneuerbarer Energien (EEG) erfolgen. Seit 2012 ist das Ziel des EEG, den Anteil des aus erneuerbaren Energien erzeugten Stroms am Bruttostromverbrauch auf mindestens 80 % bis zum Jahr 2050 zu steigern [1]. Aktuell liegt er allerdings noch bei 36,2 % (Stand 2017) [2].

2016 lag der Weltenergiebedarf bei etwa $5,56 \cdot 10^{20}$ J [3]. Die jährlich auf die Erde auftreffende Energie der Sonne ist mit $3 \cdot 10^{24}$ J um ein Vielfaches höher [4]. Die Nutzung dieser riesigen Energiequelle mit photovoltaischen Anlagen kann daher einen wichtigen Beitrag zur umweltschonenden Energieversorgung leisten. 2017 betrug in Deutschland der Anteil an Solarstrom am gesamten Stromverbrauch 6,6 % [2]. Hauptsächlich werden hierfür Solaranlagen mit Silizium-Solarzellen verwendet. Der Marktanteil liegt bei etwa 94 % (Stand 2016). Die verbleibenden 6 % sind Dünnschichtsolarzellen [5], im Wesentlichen CdTe, a-Si (amorphes Silizium) und CIGS (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid) Solarzellen. Die Herstellung von Silizium-Solarzellen ist allerdings sehr aufwendig und der Materialverbrauch hoch. Dünnschichtsolarzellen hingegen können kostengünstig hergestellt werden, jedoch ist ihre Effizienz mit etwa 22,1 % (beste CdTe-Laborzelle) geringer als die von konventionellen Silizium-Solarzellen (26,1 % für monokristalline Si-Laborzellen und 22,3 % für multikristalline Si-Laborzellen) [6]. Perowskitsolarzellen stellen eine neue Technologie dar, die im Labormaßstab innerhalb kürzester Zeit eine Effizienz erreichen konnte, welche im Bereich der Silizium-Solarzellen liegt. Die Herstellung von Perowskitsolarzellen ist einfach und preisgünstig sowie im Gegensatz zu anderen Dünnschichtsolarzellen ohne die Verwendung seltener Elemente möglich. Aktuelle Forschungsansätze befassen sich insbesondere mit der Substituierung von Blei als toxisches Element, das in den effizienten Perowskitsolarzellen verwendet wird.

1.2 Literaturüberblick

Perowskitsolarzellen haben sich ursprünglich aus Farbstoffsolarzellen entwickelt. Diese wurden 1991 von der Gruppe um Michael Grätzel entwickelt [7] und werden daher auch Grätzel-Zellen genannt. Sie bestehen aus einer Anode und einer Kathode, zwischen denen ein Halbleiter wie z.B. TiO_2 , ein Farbstoff zur Absorption von Licht und ein Elektrolyt angeordnet sind. Ein vom Farbstoff absorbiertes Photon setzt hierbei ein Elektron frei, welches in das Leitungsband von TiO_2 injiziert wird. Der so oxidierte Farbstoff „regeneriert“ sich, indem er Elektronen aus dem Elektrolyten aufnimmt, der wiederum an der Kathode reduziert wird.

Die photovoltaische Funktion von organisch-anorganischen Bleihalogenid-Perowskit-Verbindungen wurde zum ersten Mal 2009 von Kojima *et al.* [8] gezeigt, die Methylammoniumbleiiodid (MAPbI_3 ,

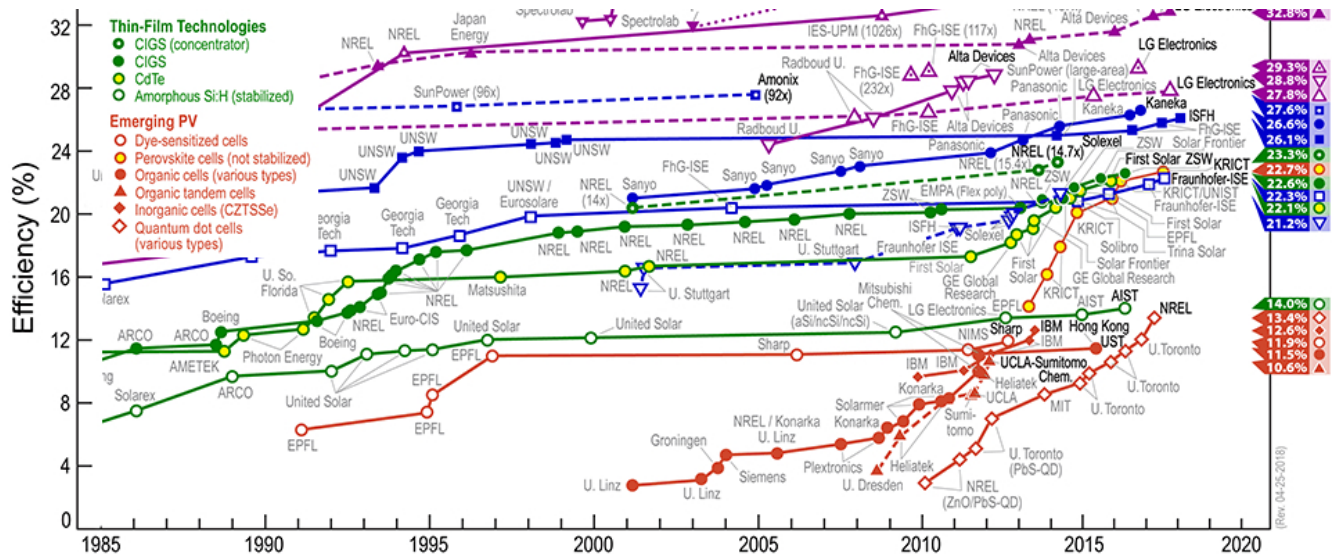


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus dem Best Research-Cell Efficiencies Chart des National Renewable Energy Laboratory. Die Effizienz der besten Labor-Solarzellen ist für verschiedene Solarzellentechnologien über der Zeit aufgetragen. Perowskitsolarzellen sind die neueste aufgeführte Technologie und zeigen einen steileren Effizienzanstieg als alle anderen Technologien. Dieser Plot wurde freundlicherweise zur Verfügung gestellt vom National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO [6].

MA=CH₃NH₃) und Methylammoniumbleibromid (MAPbBr₃) in Form von nanokristallinen Partikeln als lichtabsorbierendes Material auf TiO₂ aufgebracht haben. Damit konnten sie eine Effizienz von 3,8 % erreichen. Durch Optimierung der TiO₂-Oberfläche und des Herstellungsprozesses konnten Im *et al.* 2011 [9] die Effizienz von MAPbI₃-basierten Solarzellen auf 6,54 % steigern. Durch die geringe Stabilität von Perowskit in den verwendeten Elektrolytlösungen ergab sich bei diesen ersten Perowskitsolarzellen allerdings das Problem der schnellen Degradation. Daraufhin wurde der flüssige Elektrolyt durch einen festen Lochleiter, das sogenannte spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene), ersetzt. Die ersten festen, spiro-MeOTAD basierten Perowskitsolarzellen wurden 2012 von Kim *et al.* [10] und Lee *et al.* [11] entwickelt und zeigten eine Effizienz von 9,7 % bzw. 10,9 %. Seit dem ist der Wirkungsgrad von Perowskitsolarzellen rasant gestiegen. Abbildung 1.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Best Research-Cell Efficiencies Chart des National Renewable Energy Laboratory. Darin wird die Entwicklung der Perowskitsolarzellen (rot-gelbe Punkte) im Vergleich zu weiteren neuartigen Solarzellen-Typen (rote Symbole) und anderen Dünnschichttechnologien (grüne Symbole) deutlich. Keine andere Photovoltaik-Technologie kann einen so steilen Anstieg in der Effizienz verzeichnen.

Insbesondere die beiden Perowskit-Verbindungen MAPbI₃ und MAPbI_{3-x}Cl_x werden aufgrund ihrer hohen Ladungsträgermobilität, großen Exzitonen-Diffusionslängen und hohen Absorptionskoeffizienten bevorzugt verwendet [12–15]. 2013 haben Liu *et al.* [16] gezeigt, dass Perowskite (MAPbI_{3-x}Cl_x in ihrem Fall) in Solarzellen nicht nur in Nanostrukturen, sondern auch als etwa 330 nm dicke aufgedampfte Schicht verwendet werden können, sodass eine planare Zellstruktur entsteht und eine Effizienz von bis zu 15,4 % möglich ist. In den folgenden Jahren haben gezielte Optimierungen der einzelnen Schichten, Variationen im Perowskitabsorber sowie in der Zellstruktur, der Einsatz unterschiedlicher Depositionstechniken sowie die gezielte Optimierung der einzelnen Schichten den Bereich der Perowskit-Photovoltaik erweitert und zu der außergewöhnlichen Entwicklung dieser Technologie beigetragen. Die

aktuell beste Effizienz in Höhe von 22,7 % wird vom Korea Research Institute of Chemical Technology erreicht [6].

Trotz der vielversprechenden Aussichten angesichts der guten Effizienzentwicklung gibt es eine Reihe offener Fragen und Herausforderungen, die beantwortet und bewältigt werden müssen, um Perowskit-solarzellen auf dem Markt konkurrenzfähig zu machen. Bei der Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie (*IU*-Kennlinie) zeigen Perowskitsolarzellen eine ungewöhnlich große Hysterese. Die Effizienz der Solarzelle hängt somit stark von der Messrichtung und -geschwindigkeit ab. Hierfür werden in der Literatur hauptsächlich drei potentielle Ursachen genannt. Kontrovers diskutiert wird eine mögliche Ferroelektrizität von Perowskitsolarzellen [17, 18], die zwar eine nicht ausgeschlossene, aber unwahrscheinliche Ursache für die Hysterese ist [19, 20]. Die Migration von Ionen ist eine wahrscheinlichere Möglichkeit. Unter Einfluss eines externen Feldes können sich positive und negative Ionen (z.B. Iod-Ionen) innerhalb der Perowskitsolarzelle bewegen und voneinander trennen. Dabei sammeln sich die Ladungen in der Nähe von Grenzflächen, erzeugen Raumladungszonen und induzieren Bandverbiegungen [18, 21]. Darüber hinaus können große Unterschiede der Injektionsraten von Löchern und Elektronen in die Lochtransportschicht (HTL) bzw. Elektronentransportschicht (ETL) dazu führen, dass sich Ladungen an der Grenzfläche mit geringerer Injektionsrate sammeln [19, 22] und dadurch die Hysterese verursachen.

Eine weitere Herausforderung für die Forschung an Perowskitsolarzellen ist die Langzeitstabilität. Während Silizium-Solarzellen eine Lebensdauer von etwa 30 Jahren haben, liegt diese bei Perowskitsolarzellen nur bei wenigen 100 bis 1000 Stunden [10, 23]. Luftfeuchtigkeit, hohe Temperaturen und Belichtung können zu einer schnellen Degradation des Perowskiten führen. Die Verwendung von Schutzschichten und Verkapselungen gegen das Eindringen von Feuchtigkeit konnte die Stabilität bereits deutlich verbessern [24, 25]. Auch die Variation des am häufigsten verwendeten Perowskitmaterials MAPbI_3 führte zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften wie Morphologie oder Stabilität der Perowskitschicht [26–30].

Darüber hinaus werden in der Literatur potentielle Umwelteinflüsse insbesondere aufgrund der Toxizität von Blei diskutiert, da es während der Herstellung der Perowskitschicht oder beim Versagen der Verkapselung zur Bleiexposition von Mensch und Umwelt kommen kann. In der europäischen Union wird die Verwendung von Blei mit der RoHS-Richtlinie (Restriction of Hazardous Substances) beschränkt. Photovoltaikmodule sind zur Zeit von der Richtlinie ausgeschlossen (Art. 2) und mit entsprechenden Vorkehrungen lässt sich das Risiko einer Bleiexposition gering halten. Daher sind einwandfreie Verkapselungen, die Substitution von Blei sowie das Recycling von Perowskitsolarzellen aktuelle Forschungsthemen [31–34].

1.3 Ziel der Arbeit

Dieser Arbeit unterteilt sich in drei Abschnitte. Im Mittelpunkt steht die photoaktive Schicht der Perowskitsolarzelle - die Perowskitschicht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den beiden am häufigsten verwendeten Perowskitmaterialien MAPbI_3 und $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$.

Das Ziel des ersten Teils der Arbeit ist die Entwicklung einer Perowskitsolarzelle mit hinreichender Effizienz. Dabei werden Herausforderungen bei der Herstellung sowie bei der Wahl der Materialien verdeutlicht.

Daher beschäftigt sich der zweite Teil der Arbeit mit der Herstellung und Charakterisierung der Perowskitschicht. Das Ziel ist, zwei Vakuumprozesse für die Herstellung der Absorberschicht insbesondere im Hinblick auf die Einflüsse verschiedener Prozessparameter wie Depositionsrate, Substrattemperatur und Hintergrunddruck zu analysieren. In der Literatur werden verschiedene Herstellungsmethoden verwendet. Im Wesentlichen sind das die nasschemische Prozessierung [35, 36], die Vakuumdeposition

[16, 37–40] und eine Kombination aus nasschemischer Abscheidung einer präreaktiven Basisschicht (häufig ein Bleisalz wie PbI_2 oder PbCl_2) und deren Reaktion mit einer organischen Gasphase (häufig Methylammoniumiodid (MAI)) [41]. Vakuumprozesse sind skalierbar, nutzen niedrige Prozesstemperaturen und ermöglichen die Herstellung von ebenen und dichten Schichten mit gleichmäßiger Dichte und hoher Reinheit [16, 28, 38, 39]. Die Herstellung der Perowskitschicht in einem Vakuumprozess kann sowohl in einem Einstufenprozess (Coevaporation) als auch in einem Zweistufenprozess (sequentielle Deposition) stattfinden. Die Eigenschaften der Adsorbatschichten werden mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) hinsichtlich Morphologie und chemischer Zusammensetzung charakterisiert.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den elektronischen Eigenschaften der Perowskitschicht sowie der Grenzflächen zwischen dem Absorber und den angrenzenden Schichten, der ETL und HTL (in dieser Arbeit werden hierfür TiO_2 bzw. spiro-MeOTAD verwendet). Dieser Teil hat das Ziel, die Bandanpassung zwischen den verschiedenen Materialien zu bestimmen. Diese Grenzflächen bestimmen wesentlich die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle, da hier Ladungsträger transportiert sowie Elektronen und Löcher getrennt werden. Die optoelektronischen Eigenschaften der Perowskitschicht werden mittels Photolumineszenz-Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Für die Charakterisierung der Grenzflächen werden Grenzflächenexperimente mit Photoelektronenspektroskopie (PES) durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen und Methodik

2.1 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt wird auf die theoretischen Grundlagen von Halbleitern und Halbleitergrenzflächen, des Wachstums dünner Schichten sowie von Perowskitesolarzellen eingegangen. Die hier beschriebenen Sachverhalte beschränken sich auf die für das Verständnis dieser Arbeit relevanten Themen. Auf weitergehende Literatur wird in den jeweiligen Abschnitten verwiesen.

2.1.1 Halbleiter und Halbleitergrenzflächen

Halbleiter sowie deren Grenzflächen sind die Basis der meisten optoelektronischen Bauteile. Durch die Bandanpassung an den Grenzflächen werden die elektronischen Eigenschaften stark beeinflusst. Für die Entwicklung von Solarzellen ist daher das Verständnis von Halbleitern und deren Grenzflächen von großer Bedeutung. Die in diesem Abschnitt diskutierten physikalischen Grundlagen beruhen auf den Referenzen [42–48].

Allgemein können Festkörper in die Materialklassen der Leiter, Halbleiter und Isolatoren eingeteilt werden. Diese Einteilung beruht auf den elektronischen Eigenschaften der Festkörper, im Speziellen auf der spezifischen Leitfähigkeit. Für einen Halbleiter liegt diese zwischen $1 \cdot 10^4 (\Omega\text{cm})^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Die Leitfähigkeit eines Festkörpers wird wiederum von seiner elektronischen Bandstruktur und deren Besetzung mit Elektronen bestimmt. Die Entstehung dieser Bandstruktur ist in der Wechselwirkung von Elektronen miteinander begründet. In einem Festkörper liegen viele Atome sehr dicht beieinander, sodass die Elektronen in den diskreten Energiezuständen der einzelnen Atome miteinander wechselwirken und zu Energiebändern verschmelzen. Das Valenzband ist das höchste besetzte Band, während das Leitungsband das niedrigste unbesetzte Band ist. Für Metalle überschneiden sich diese beiden Bänder. In Isolatoren und Halbleitern liegt eine Bandlücke mit der Energie E_g mit nicht erlaubten Zuständen zwischen beiden Bändern, die für Isolatoren einen so hohen Wert annimmt, dass es kaum möglich ist, Elektronen thermisch aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Die statistische Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Zustände mit der Energie E in Abhängigkeit der Temperatur T kann mit der Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

Dabei ist E_F die Fermienergie und k_B die Boltzmann-Konstante. Bei $T = 0\text{K}$ sind alle Energiezustände unterhalb der Fermienergie besetzt und alle Zustände darüber unbesetzt. In Metallen ist nach der Fermi-Dirac-Verteilung das Leitungsband teilweise besetzt. In Halbleitern und Isolatoren führt sie bei $T = 0\text{K}$ zu einem vollständig besetzten Valenz- und einem leeren Leitungsband. Da nur teilweise besetzte Bänder zum Ladungstransport und somit zur Leitfähigkeit beitragen können, müssen freie Ladungsträger erzeugt werden, um das Material leitfähig zu machen. Im Gegensatz zu Isolatoren können in Halbleitern

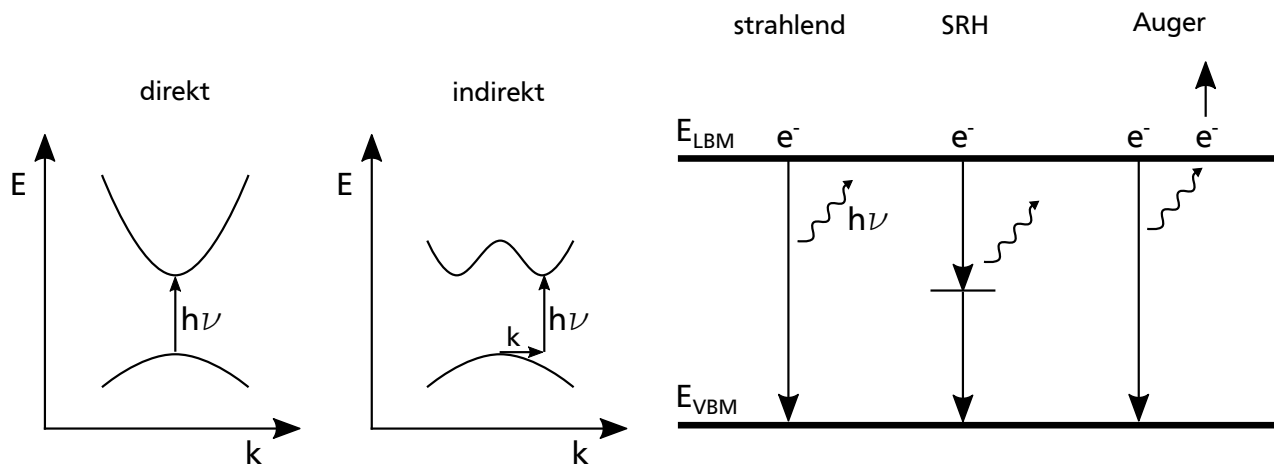


Abbildung 2.1: Links: Schematische Darstellung der direkten und indirekten Bandlücke. Bei direkten Halbleitern liegen VBM und LBM bei gleichen und bei indirekten Halbleitern bei ungleichen k -Werten. Rechts: Schematische Darstellung der drei Rekombinationsprozesse. Bei der strahlenden Rekombination geht ein Elektron aus dem Leitungsband unter Emission eines Photons direkt ins Valenzband über. Bei der Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) rekombiniert ein Elektron aus dem Leitungsband über einen Zustand in der Bandlücke unter Aussendung eines Phonons. Bei der Auger-Rekombination fällt ein Elektron aus dem Leitungsband direkt ins Valenzband und gibt dabei Energie an ein anderes Elektron im Leitungsband ab, welches dann unter Aussendung von Phononen zurück ans LBM relaxiert.

Elektronen thermisch oder durch Absorption von Photonen in das Leitungsband angeregt werden, wenn die zugeführte Anregungsenergie größer als E_g ist.

Bei Halbleitern wird zwischen direkter und indirekter Bandlücke unterschieden (siehe Abbildung 2.1 links). Im Gegensatz zum Halbleiter mit direkter Bandlücke liegen bei einer indirekten Bandlücke das Valenzbandmaximum (VBM) und das Leitungsbandminimum (LBM) im E - k -Diagramm nicht beim gleichen Wellenvektor k . Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung muss daher bei der Anregung eines Elektrons ins Leitungsband durch Photonen bei einem indirekten Halbleiter nicht nur energetisch die Bandlücke überwunden, sondern auch über Phononen der nötige Impuls zugeführt werden. Da dieser Prozess unwahrscheinlicher ist als die direkte Anregung eines Elektrons, haben indirekte Halbleiter in der Regel einen niedrigeren Absorptionskoeffizienten.

Der angeregte Zustand ist energetisch ungünstiger als der Ausgangszustand. Daher rekombinieren ins Leitungsband angeregte Elektronen nach kurzer Zeit wieder mit den im Valenzband entstandenen Defektelektronen bzw. Löchern. Dabei können drei verschiedene Prozesse auftreten. Bei der strahlenden Rekombination wird beim Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband ins Valenzband ein Photon emittiert. Dieser Prozess wird auch Lumineszenz genannt. Die Shockley-Read-Hall-Rekombination ist ein strahlungsfreier Prozess. Dabei fällt ein Elektron über einen Zustand in der Bandlücke zurück ins Valenzband, wobei die frei werdende Energie in Gitterschwingungen abgegeben wird. Die dritte Rekombinationsmöglichkeit wird Auger-Rekombination genannt. Dabei wird beim Übergang eines Elektrons aus dem Leitungsband ins Valenzband die frei werdende Energie an ein anderes Elektron übertragen. Dieses relaxiert dann über die Abgabe von Energie in Form von Phononen zurück ans LBM. Die Auger-Rekombination ist daher ebenfalls strahlungsfrei. Abbildung 2.1 rechts zeigt schematisch die verschiedenen Rekombinationsprozesse. In Halbleitern mit direkten Bandlücken findet hauptsächlich strahlende Rekombination statt, während bei indirekten Bandlücken angeregte Elektronen überwiegend

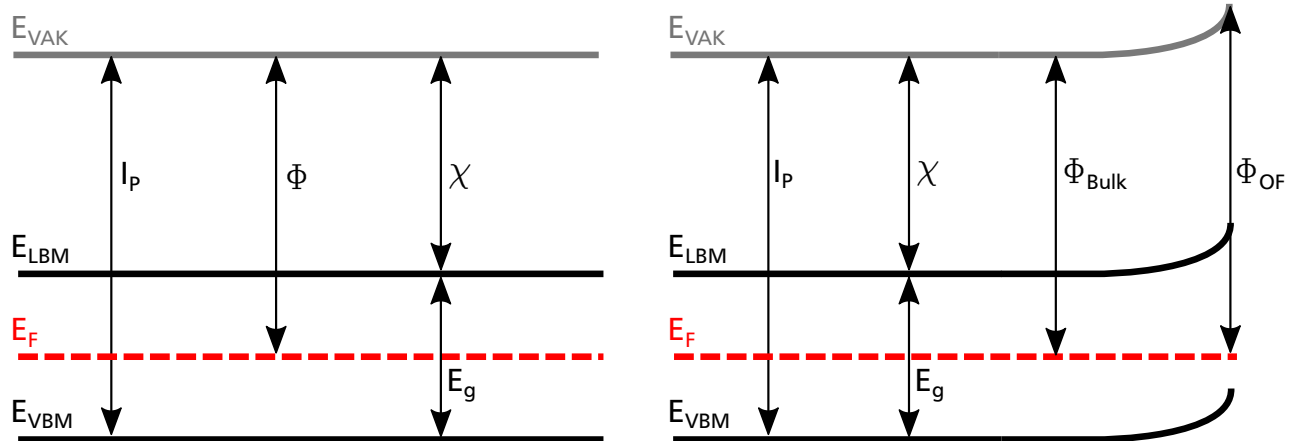


Abbildung 2.2: Links: Banddiagramm in Flachbandsituation mit allen wichtigen Kenngrößen. Rechts: Banddiagramm mit Bandverbiegung aufgrund von Oberflächenzuständen. Während I_P und χ unverändert bleiben, wird Φ von Oberflächenzuständen beeinflusst.

strahlungsfrei rekombinieren. Wie lange es dauert, bis Rekombination stattfindet, hängt von der Lebensdauer und Diffusionslänge der Ladungsträger ab. Diese Eigenschaften sind materialspezifisch und nehmen für indirekte Halbleiter höhere Werte an.

Ein Vorteil von Halbleitern gegenüber von Leitern ist die Möglichkeit der Dotierung, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters wesentlich verbessert werden kann. Dabei werden durch das Zusetzen von Fremdatomen Zustände in der Bandlücke erzeugt. Bei Donatoren liegen diese Zustände etwas unterhalb des Leitungsbandes, bei Akzeptoren etwas oberhalb des Valenzbandes. Dadurch verschiebt sich das Fermi-niveau je nach Dotierung nach oben bzw. nach unten. Ein Material, in dem die Fermienergie nahe des Leitungsbandes liegt, wird auch n-Typ-Material (n für negativ) genannt, im umgekehrten Fall handelt es sich um ein p-Typ-Material (p für positiv).

Abbildung 2.2 links zeigt schematisch das Banddiagramm eines intrinsischen Halbleiters in Flachbandsituation. Daran können alle wichtigen Kenngrößen beschrieben werden. Das Ionisierungspotential I_P berechnet sich aus dem Abstand von E_{VBM} und dem Vakuumniveau E_{VAK} . Die Austrittsarbeit Φ entspricht dem Abstand von E_F und E_{VAK} . Die Elektronenaffinität χ ist definiert als der Abstand zwischen E_{LBM} und E_{VAK} . E_g ist der Abstand zwischen E_{VBM} und E_{LBM} .

Unter Beleuchtung erhöht sich die Elektron- und Löcherkonzentration in Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht. Das Fermi-niveau spaltet sich in Quasi-Fermi-niveaus für n und p auf. Bei einem intrinsischen Halbleiter mit identischen effektiven Zustandsdichten für n und p ist die Aufspaltung in beide Richtungen gleich, da sich die Konzentration gleichmäßig ändert. Bei dotierten Halbleitern ist der Einfluss von Beleuchtung auf die Minoritätsladungsträger wesentlich größer als auf die Majoritätsladungsträger und das entsprechende Fermi-niveau bewegt sich bei den Minoritätsladungsträgern deutlich mehr.

Treten Oberflächenzustände auf, so kann sich an der Oberfläche des Halbleiters eine Bandverbiegung ausbilden. Dabei bleiben I_P und χ unverändert, Φ wird jedoch von Oberflächenzuständen beeinflusst. Dies ist in Abbildung 2.2 rechts gezeigt.

Die elektronische Struktur der Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Halbleitern ist für den Ladungsträgertransport entscheidend. Die Ausbildung der Grenzfläche kann mit der Elektronenaffinitätsregel, auch Anderson-Modell genannt, gut beschrieben werden [49]. Dazu werden, wie in Abbildung 2.3 links

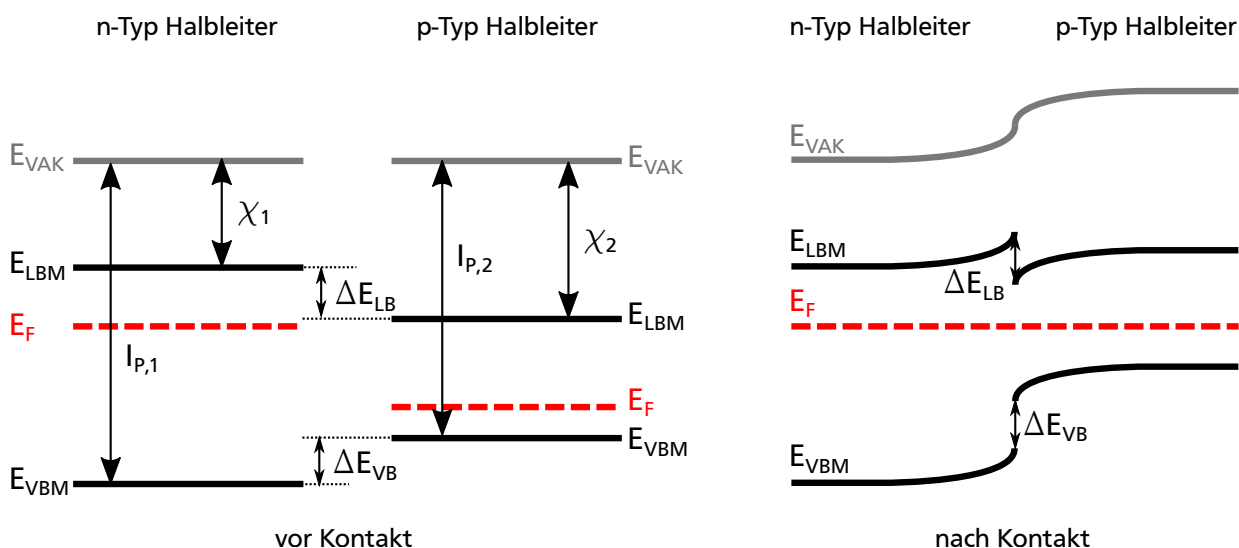
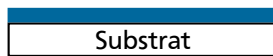


Abbildung 2.3: Links: n- und p-Typ-Halbleiter vor Kontakt. Die Vakuumniveaus werden nach der Elektronenaffinitätsregel angeglichen. Aus der Differenz der Elektronenaffinitäten ergibt sich die Diskontinuität im Leitungsband und die Differenz der Ionisierungspotentiale entspricht der Valenzbanddiskontinuität. Rechts: n- und p-Typ-Halbleiter in Kontakt mit Bandverbiegung. Elektronen fließen aus dem n-Typ-Halbleiter ins p-Typ-Material.

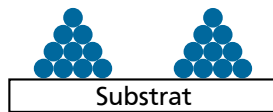
für einen n- und einen p-Typ-Halbleiter gezeigt, zunächst die Vakuumniveaus beider Materialien angeglichen. Aus der Differenz der Elektronenaffinitäten der beiden Halbleiter ergibt sich eine Diskontinuität im Leitungsband ($\Delta E_{\text{LB}} = \chi_1 - \chi_2$). Im Valenzband berechnet sich die Diskontinuität aus der Differenz der Ionisierungspotentiale ($\Delta E_{\text{VB}} = I_{\text{P},1} - I_{\text{P},2}$). Bei Kontakt fließen solange Elektronen vom Material mit der höher liegenden Fermienergie in das mit dem niedrigeren Fermienergie bis ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dadurch entsteht im Bereich der Grenzfläche eine Raumladungszone und es bildet sich eine Bandverbiegung aus. Abbildung 2.3 rechts zeigt die Kontaktbildung eines n- und eines p-Typ-Halbleiters mit Bandverbiegung nach dem Anderson-Modell. Bei realen Grenzflächen kann dieses Modell gute und häufig auch zutreffende Aussagen über die Situation an der Grenzfläche ermöglichen. Jedoch können Grenzflächendipole, chemische Reaktionen, die Bildung von Zwischenphasen, oder große Unterschiede in den Gitterkonstanten beider Materialien die Bandanpassung maßgeblich beeinflussen.

In organischen Halbleitern wird im Gegensatz zu anorganischen der Kristall aus Molekülen gebildet. Diese sind in der Regel über van-der-Waals-Kräfte zu einem Festkörper gebunden. Die einzelnen Atome innerhalb eines Moleküls sind hauptsächlich kovalent gebunden, wodurch ein Molekülorbital entsteht. Die höchsten besetzten Molekülorbitale werden HOMO (highest occupied molecular orbital) genannt und können als Äquivalent zum Valenzband betrachtet werden. Analog dazu werden die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) genannt und bilden das Analogon zum Leitungsband. Elektronen sind lokalisiert bei ihrem jeweiligen Molekül zu finden. Ladungsträgertransport findet hauptsächlich über Hüpfp Prozesse zwischen den Molekülen statt. Diese Prozesse sind stark vom Abstand der Moleküle abhängig und begrenzen somit die Leitfähigkeit organischer Halbleiter. Durch Dotierung kann hier ebenso wie bei anorganischen Halbleitern die Leitfähigkeit deutlich vergrößert werden.

Frank-van-der-Merwe



Volmer-Weber



Stranski-Krastanov

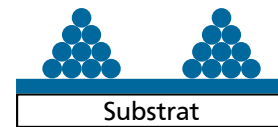


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi. Von links nach rechts: Frank-van-der-Merwe-Modus (Schichtwachstum), Volmer-Weber-Modus (Inselwachstum), Stranski-Krastanov-Modus (Kombination aus Schicht- und Inselwachstum).

2.1.2 Wachstum dünner Schichten

Dünne Schichten sind für die Herstellung von Perowskitsolarzellen unerlässlich. In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf dem Aufdampfen von Perowskit. Insbesondere bei der Verwendung unterschiedlicher Materialien für Substrat und Adsorbat, wie es im Rahmen dieser Arbeit der Fall ist, treten verschiedene Wachstumsphänomene auf. Die dazu im folgenden Abschnitt beschriebenen Grundlagen beruhen auf den Referenzen [50–55].

Beim thermischen Aufdampfen von dünnen Schichten finden verschiedene Teilprozesse statt. Zunächst kondensiert Material aus der Gasphase auf dem Substrat. Dazu werden Keime über van-der-Waals-Kräfte, Chemisorption oder Adhäsion am Substrat gehalten und können auf der Oberfläche diffundieren. Dort schließen sie sich zu Clustern zusammen, die ab einer kritischen Größe stabil sind. Stabile Cluster werden auch als Keime oder Nucleus bezeichnet. Für die Bildung von dünnen Schichten muss mehr Material adsorbiert werden als wieder von der Substratoberfläche desorbiert. Das Verhältnis aus auftreffendem und adsorbiertem Material wird Haftkoeffizient oder Adsorptionskoeffizient genannt und ist abhängig von der Substrattemperatur sowie der Schichtdicke. Im letzten Schritt schließen sich die einzelnen Keime untereinander oder mit kleineren Clustern zu einer Fläche zusammen, sodass eine geschlossene Schicht entsteht.

Das Wachstum von dünnen Schichten kann in drei verschiedene Wachstumsmodi eingeteilt werden (siehe Abb. 2.4). Der Frank-van-der-Merwe-Modus beschreibt das Schichtwachstum. Dabei wächst eine Monolage nach der anderen auf dem Substrat auf. Für diesen Modus muss die Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat größer sein als die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander, sodass es energetisch günstiger ist, neue Grenzflächen zu bilden als neue Adsorbatoberflächen. Im Vollmer-Weber-Modus, auch Inselwachstum genannt, ist die Wechselwirkung zwischen Schicht und Adsorbat schwächer als die der Adsorbatmoleküle untereinander. Daher wird die Bildung neuer Adsorbatoberflächen bevorzugt und die Keime bilden immer größer werdende Inseln. Der Stranski-Krastanov-Modus ist eine Mischung aus Schicht- und Inselwachstum. Hier bildet sich zunächst eine geschlossene Schicht, auf die das Adsorbat im nächsten Schritt bevorzugt in Form von Inseln aufwächst. Eine Ursache für diese Änderung des Wachstumsmodus können z.B. Gitterfehlpassungen infolge von verschiedenen Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbat sein. Dann wird die Anpassung der Kristallstruktur durch Störstellen oder Gitterspannungen erreicht, die dazu führen, dass die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander größer wird als zur Adsorbatschicht.

2.2 Aufbau und verwendete Materialien in einer Perowskitsolarzelle

Perowskitsolarzellen gehören zur Klasse der Dünnschichtsolarzellen. Diese sind im Gegensatz zur klassischen Silizium-Solarzelle nur wenige μm dick. In diesem Abschnitt werden zunächst die Eigenschaften und der Aufbau von Dünnschichtsolarzellen im Allgemeinen betrachtet. Die Grundlagen orientieren sich dabei an den Referenzen [43, 48]. Im Anschluss werden der Aufbau von Perowskitsolarzellen vorgestellt und die in dieser Arbeit verwendeten Materialien beschrieben.

In der Regel werden in Dünnschichtsolarzellen Materialien mit einem großen Absorptionskoeffizienten und somit direkter Bandlücke eingesetzt. Durch die geringen Dicken der einzelnen Schichten können Materialien mit einer kleineren freien Weglänge für Ladungsträger verwendet werden. Dadurch ergibt sich insgesamt ein geringerer Materialpreis als für Silizium-Solarzellen. Ein weiterer Vorteil der geringen Dicke ist die Möglichkeit der Verwendung von flexiblen Substraten sowie die einfache Integration in Gebäude und alltägliche Produkte wie z.B. Taschenrechner.

Eine Dünnschichtsolarzelle besteht prinzipiell aus mindestens vier Schichten, die jeweils andere Aufgaben in der Solarzelle übernehmen: Substrat bzw. Superstrat, Frontkontakt, Absorberschicht und Rückkontakt. Dabei kann die Solarzelle in Substrat- oder Superstratkonfiguration hergestellt werden. Beide Konfigurationen sind schematisch in Abbildung 2.5 links gezeigt. Das Substrat bzw. Superstrat sorgt für mechanische Stabilität und im Fall der Superstratkonfiguration auch für Transparenz für das verlustarme Eintreten von Sonnenlicht. Der Frontkontakt soll das Licht einfangen und eine anti-reflektierende Wirkung haben. Darüber hinaus wird hier der elektrische Kontakt nach außen hin hergestellt und Ladungen aus der Absorberschicht extrahiert. Die Absorberschicht ist das Zentrum der Solarzelle. Hier werden Elektron-Loch-Paare erzeugt und die Ladungsträger zu den Kontaktschichten transportiert. Daher sind hohe Absorptionskoeffizienten sowie eine große freie Weglänge für die Ladungsträger vorteilhaft. Über den Rückkontakt wird die Solarzelle ebenfalls nach außen hin kontaktiert und Ladungen aus dem Absorber extrahiert. Darüber hinaus sollte er nicht absorbierte Photonen zurück in den Absorber reflektieren.

In realen Dünnschichtsolarzellen werden in der Regel nicht nur vier Schichten verwendet, sondern wesentlich mehr. Dadurch können die verschiedenen Aufgaben besser verteilt und die einzelnen Schichten stärker auf ihre Aufgabe optimiert werden. In dieser Arbeit wurden Perowskitsolarzellen in Superstratkonfiguration hergestellt. Der klassische Aufbau nach Liu *et al.* [16] ist wie folgt: ein transparentes, leitendes Oxid (TCO) als Superstrat und Frontkontakt, eine Extraktionsschicht für Elektronen mit blockierender Wirkung für Löcher (z.B. TiO_2), eine Perowskitschicht als Absorbermaterial, eine Extraktionsschicht für Löcher mit blockierender Wirkung für Elektronen (z.B. spiro-MeOTAD) und eine Metallschicht als Rückkontakt (z.B. Silber oder Gold). Der Aufbau der in Rahmen dieser Arbeit hergestellten Perowskitsolarzellen ist schematisch in Abbildung 2.5 rechts zu sehen. Im Folgenden wird im Detail auf die in dieser Arbeit verwendeten Materialien eingegangen.

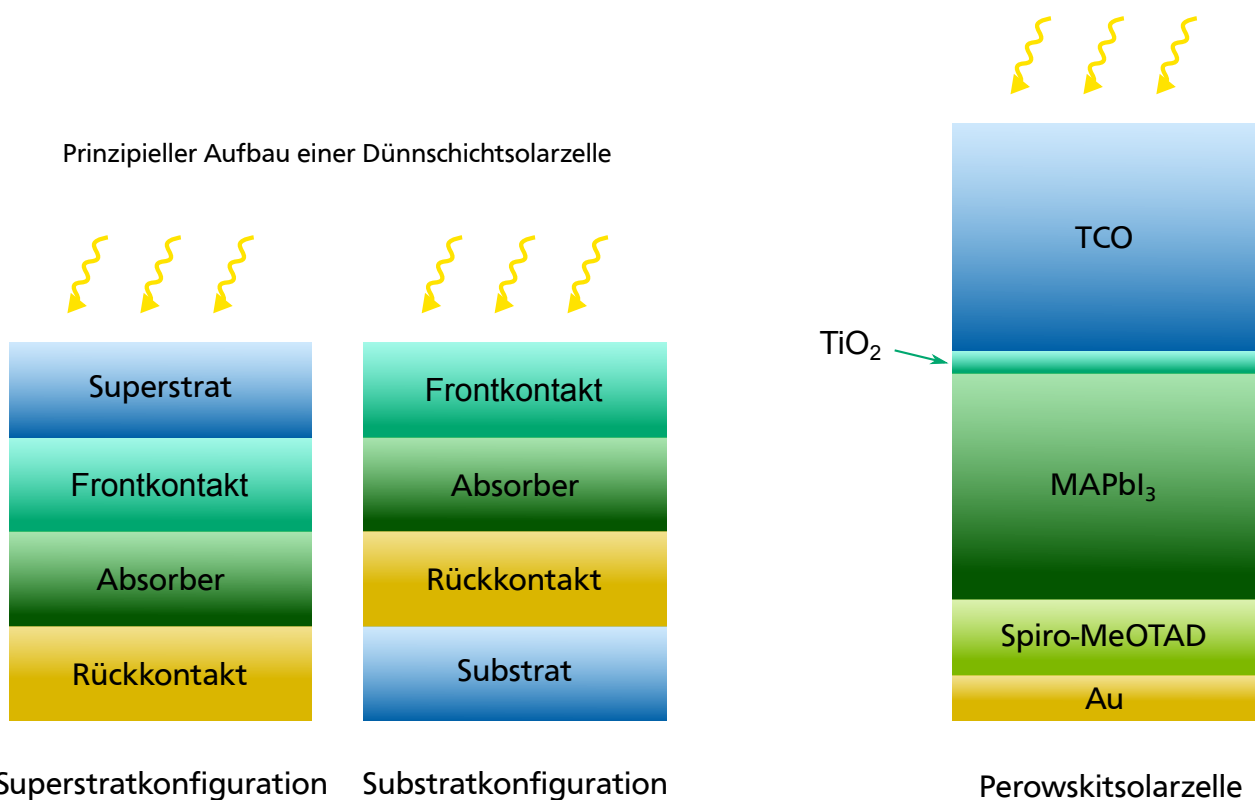


Abbildung 2.5: Links: Schematische Darstellung des prinzipiellen Aufbaus mit den minimal notwendigen Schichten einer Dünnschichtsolarzelle und Superstrat- und Substratkonfiguration. Rechts: Schematische Darstellung des klassischen Aufbaus einer Perowskitsolarzelle, wie er auch in dieser Arbeit verwendet wird. In einigen Experimenten wird zwischen TiO₂ und MAPbI₃ eine dünne C₆₀-Schicht eingefügt oder TiO₂ durch sie ersetzt.

2.2.1 Kontaktmaterialien

Der Frontkontakt besteht aus einem TCO. Anforderungen an das Material sind eine gute Querleitfähigkeit, eine hohe optische Transparenz und Temperaturstabilität in dem Temperaturbereich, in dem beim Aufbringen der weiteren Schichten gearbeitet wird. Beim klassischen Aufbau von Perowskitsolarzellen wird hier üblicherweise fluordotiertes Zinnoxid (FTO) eingesetzt, aber auch indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) wird in der Literatur verwendet [16, 40]. Beide Materialien erfüllen die Anforderungen und wurden in dieser Arbeit verwendet. Das eingesetzte FTO TEC 15 von Pilkington hat einen Schichtwiderstand von $< 15 \Omega/\text{sq}$ und wird vom Hersteller mit einer Transparenz von 84 % beschrieben. Es wird auf einem 3,2 mm dickem Glas mit den Dimensionen $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ geliefert. ITO hat mit $< 10 \Omega/\text{sq}$ einen geringeren Schichtwiderstand als FTO, ist jedoch nicht so temperaturbeständig. Es wird vom Hersteller auf einem 1,1 mm dickem Glas mit den Dimensionen $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ geliefert. Als Rückkontakt wurde eine etwa 60 nm dicke Goldschicht verwendet.

2.2.2 TiO_2

Auf den Frontkontakt wird im nächsten Schritt eine n-leitende ETL aufgebracht. Hier wurde in der Standardkonfiguration TiO_2 verwendet. Die transparente TiO_2 Schicht hat eine Dicke von etwa 20 nm und dient neben dem Elektronentransport auch als Sperrschicht für Löcher aus dem Absorber und der HTL. TiO_2 kristallisiert hauptsächlich in drei Kristallstrukturen: Rutil, Anatas und Brookit. Für die technische Anwendung sind die tetragonalen Strukturen Rutil und Anatas interessant. Die entsprechenden Bandlücken betragen 3,0 eV und 3,2 eV [56], sodass sie transparent für sichtbares Licht sind. Aufgrund der höheren Elektronenmobilität in Anatas wird dieses bevorzugt als ETL verwendet [57].

Wird die Perowskitschicht im Anschluss nasschemisch aufgetragen, dann wird häufig auf die kompakte TiO_2 Schicht noch eine mesoporöse TiO_2 Schicht aufgebracht. Durch die mesoporöse Struktur wird die Kontaktfläche zwischen Perowskit und ETL vergrößert, was einen positiven Effekt auf die Haftfestigkeit der beiden Schichten aufeinander sowie auf den Ladungsträgertransfer hat.

2.2.3 C_{60}

C_{60} ist das bekannteste Material aus der Gruppe der Fullerene. Damit werden Kohlenstoffmoleküle bezeichnet, die in einer hohlen, geschlossenen Form angeordnet sind. Zu Ehren des Architekten Richard Buckminster Fuller wurde C_{60} nach den von ihm entworfenen geodätischen Kuppeln Buckminsterfulleren genannt, da es dieser Struktur ähnlich sieht. C_{60} ist ein organischer Halbleiter und wird im Bereich der Perowskit-Photovoltaik als Elektronen-Akzeptor verwendet [58–61]. In dieser Arbeit wurde es sowohl in Kombination mit TiO_2 als auch als eigenständige ETL eingesetzt.

2.2.4 Perowskit

Historisch wurde mit Perowskit zunächst ein Mineral mit der Zusammensetzung CaTiO_3 bezeichnet. Es wurde 1939 von Gustav Rose im Ural entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski benannt [62]. Später wurde der Begriff Perowskit für eine ganze Materialklasse verwendet, die nach der chemischen Formel ABX_3 in der sogenannten Perowskit-Struktur kristallisieren. Abhängig von der Zusammensetzung, also der Besetzung von A, B und X, haben die Materialien verschiedene Eigenschaften wie z.B. Ferroelektrizität oder Supraleitung, sodass die Perowskit-Struktur heute eine

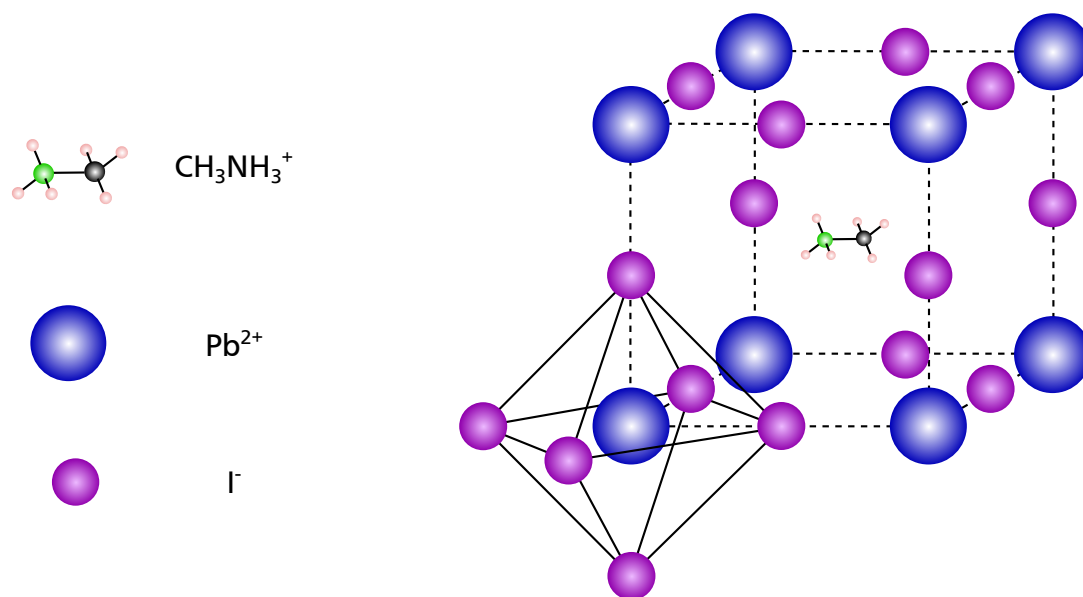


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der kubischen Form der Perowskit-Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) mit der chemischen Formel $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

große technische Bedeutung hat [63]. Perowskit-Strukturen basierend auf organischen Metallhalogeniden (MAPbX_3 , wobei für X für Iod, Chlor, Brom oder eine Kombination aus diesen Elementen steht) eignen sich aufgrund ihrer guten optoelektronischen Eigenschaften als Absorbermaterial im Bereich der Photovoltaik [64]. Die hohe Absorptionsfähigkeit erlaubt Schichtdicken von wenigen 100 nm und im Gegensatz zu anderen in der Photovoltaik verwendeten Absorbermaterialien kann die Bandlücke von Perowskit z.B. durch Variation des Halogens angepasst werden [64]. Die Einheitszelle von Perowskit besteht aus dem organischen Kation CH_3NH_3^+ (hier sind aber auch Alternativen wie Formamidinium $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ oder Alkalimetalle wie Cs^+ möglich) an der Position A, dem zweiwertigen Metallkation Pb^{2+} (hier sind auch Alternativen wie Sn^{2+} möglich) an der Position B und dem einwertigen Halogen-Anion I^- (auch andere Halogene sind hier möglich) an Position X [19, 31, 65]. Dabei ist das kleinere Kation Pb^{2+} von sechs I^- -Anionen umgeben, sodass sich eine dreidimensionale oktaedrische Struktur bildet [19, 66]. Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Perowskit-Struktur.

Im Rahmen dieser Arbeit fand die Herstellung der Perowskitschichten im Ultrahochvakuum (UHV) statt. Dazu wurden die Materialien PbI_2 , PbCl_2 und MAI ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) verwendet. PbI_2 wurde bei Alfa Aesar bestellt, PbCl_2 bei Sigma-Aldrich und MAI bei Greatcell Solar Limited¹.

2.2.5 Spiro-MeOTAD

In der ersten Festkörper-Farbstoffsolarzelle wurde 1998 spiro-MeOTAD ($\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_8$) als Lochleiter verwendet, zeigte jedoch nur eine geringe Effizienz [67]. Mit der Dotierung von spiro-MeOTAD konnte die Gruppe um Michael Grätzel 2011 die Effizienz auf 7,2 % steigern [68]. In den ersten Perowskitsolarzellen wurde spiro-MeOTAD ebenfalls als HTL verwendet [10, 11] und ist heute das meist verwendete Lochtransport-Material in Perowskitsolarzellen. In Abbildung 2.7 ist die Strukturformel von spiro-MeOTAD zu sehen. Durch Dotierung mit Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amin (TFSI) konnte die Lochmobilität um das Zehnfache vergrößert werden [69].

¹ früher Dyesol Limited

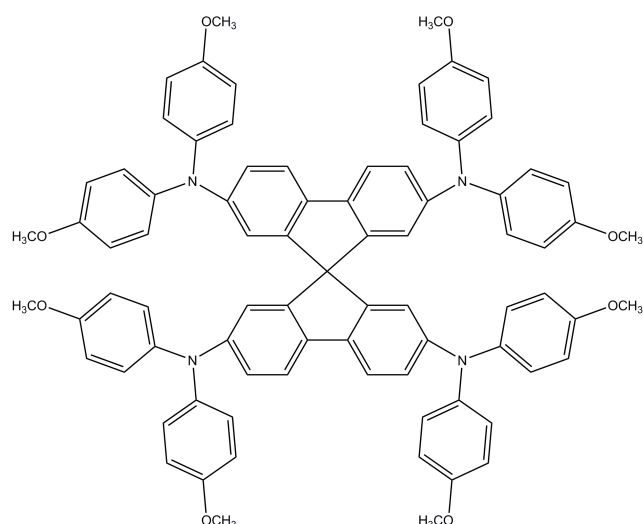


Abbildung 2.7: Strukturformel von spiro-MeOTAD.

Spiro-MeOTAD kann sowohl nasschemisch über Spin-Coating als auch aus der Gasphase auf ein Substrat aufgebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für den Bau von Solarzellen dotiertes spiro-MeOTAD nasschemisch aufgebracht. Für Grenzflächenexperimente wurde intrinsisches spiro-MeOTAD schrittweise *in-situ* aufgedampft.

2.3 Experimentelle Durchführung und Versuchsaufbau

In diesem Abschnitt wird der Versuchsaufbau vorgestellt und die experimentelle Durchführung erläutert.

2.3.1 Substratreinigung

Die handelsüblichen FTO und ITO Substrate wurden zunächst mit einem Diamantritzer auf der Glasseite beschriftet. Für die Herstellung von Solarzellen musste mit Zinkpulver und 6 molarer HCl-Lösung am Rand des Substrates 3 mm FTO abgeätzt werden, um Kurzschlüsse zwischen Front- und Rückkontakt zu vermeiden. Die Reinigung der Substrate erfolgte nach einem festgelegten Ablauf:

- Entfernung von Staubpartikeln mit Stickstoff
- Spülung mit Isopropanol, um Fettflecken etc. zu entfernen
- Spülung mit destilliertem Wasser
- Reinigung mit Spülmittel
- Abspülen mit Trinkwasser und destilliertem Wasser
- Trocknen der Substrate mit Stickstoff

Im nächsten Schritt wurden die Substrate bei den ersten Experimenten für 15 min mit Ozon und später in einer eigens dafür angeschafften “2.6-litre ZEPTO Plasma Laboratory Unit” für 5 min mit Sauerstoff-Plasma (O₂-Plasma) behandelt. Um erneute Kontamination zu vermeiden, wurden die Substrate nur mit Handschuhen berührt und nach der Reinigung sofort weiter verwendet.

2.3.2 TiO₂

Im Anschluss an die Substratreinigung erfolgte das Aufbringen einer kompakten TiO₂-Schicht. Die Herstellung dieser Schicht wurde im Laufe der Zeit optimiert. Bei den ersten Experimenten wurde für die Deposition von TiO₂ Spin-Coating verwendet. Die dazu verwendete Lösung bestand aus 366 µl Titanium(IV) Isopropoxide und 2530 µl Ethanol (Reinheit $\geq 98\%$ p.a.), gemischt mit einer Lösung aus 35 µl HCl (2-molarige Lösung) und 2530 µl Ethanol ($\geq 98\%$). Von dieser Mischung wurden für jedes Substrat 300 µl auf die Probe getropft und diese im Anschluss bei einer Geschwindigkeit von 33 rad/s für 60 s auf einem Spin-Coater rotiert. Anschließend wurden die Proben auf der Heizplatte anfangs bei 100 °C, später bei 70 °C getrocknet. Die Schritte zum Aufbringen der TiO₂-Schicht wurden wiederholt, sodass eine doppelte TiO₂-Schicht auf jeder Probe entstand.

Für die TiO₂-Schicht in den späteren Experimenten kam Sprühpyrolyse zum Einsatz. Dazu wurde zunächst in einer mit Argon gefüllten Glovebox eine Precursorlösung aus 500 µl Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) und 18 ml Ethanol ($\geq 99,8\%$ p.a.) angesetzt und in einer Flasche verschlossen. Die Sprühpyrolyse selbst fand unter einem Abzug an Luft statt. Dazu wurden die gereinigten Substrate auf eine Heizplatte unter die mit der Precursorlösung gefüllte Spritzpistole gelegt, auf 450 °C geheizt und während des Aufsprühens des TiO₂ auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wurden die Substrate für weitere 30 min bei 450 °C auf der Heizplatte gesintert.

Die fertigen TCO/TiO₂-Substrate wurden dann in Molybdän-Probenhalter eingebaut und ins UHV (Ultrahochvakuum) im DAISY-Sol eingeschleust.

2.3.3 Darmstädter Integriertes System für Solarzellenforschung

Das Aufbringen der Perowskitschichten fand ausschließlich am „Darmstädter Integrierten System für Solarzellenforschung“, dem DAISY-Sol statt. Dabei handelt es sich um ein UHV-System, an dem sieben verschiedene Depositionskammern sowie eine Analyseeinheit für PES angeschlossen sind. Da die einzelnen Vakuumkammern über Ventile miteinander verbunden sind, können Proben zwischen den Kammern untereinander und in die Photoelektronenspektroskopie transferiert sowie charakterisiert werden, ohne das Vakuum zu verlassen. Eine schematische Darstellung des UHV-Clustertools ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Während dieser Arbeit wurden die im Folgenden beschriebenen Depositionskammern verwendet.

Eingangsschleuse

Um Substrate ins Vakuumsystem einzuschleusen, werden sie zunächst an Luft in einen Molybdän-Halter eingebaut und dann über die Eingangsschleuse ins System gebracht.

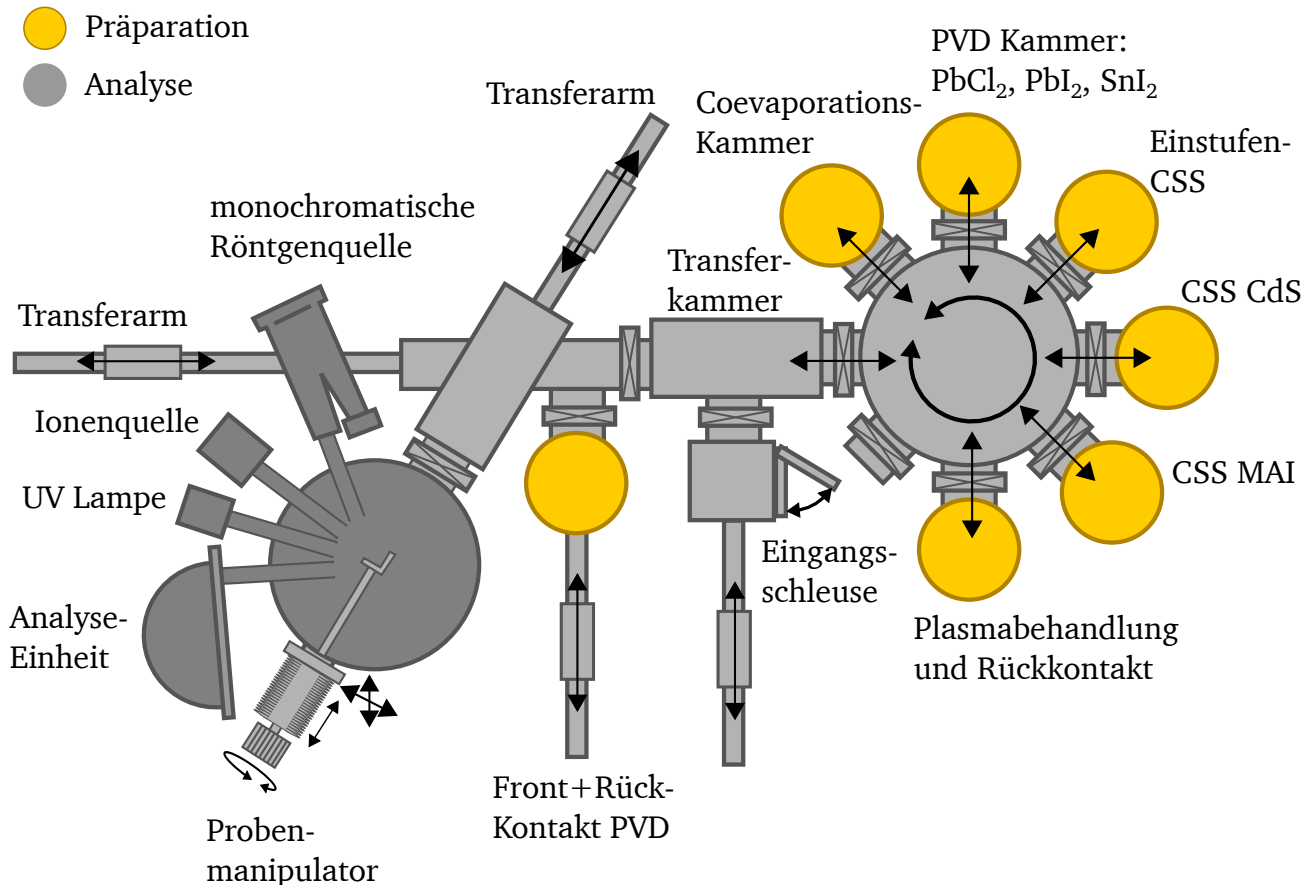


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des DAISY-Sol Vakuumsystems.

Plasmakammer

Da die Substrate an Luft in Molybdän-Halter eingebaut werden, können Kohlenstoffverbindungen und andere Verunreinigungen an der Probenoberfläche adsorbieren. In der Plasmakammer findet daher als weiterer Reinigungsschritt eine O₂-Plasma Behandlung statt. Dabei werden die folgenden Parameter verwendet:

- Gasfluss: 1,9 sccm
- Betriebsstrom: 50 mA
- Extraktionsspannung: -1 kV
- Ionenenergie: 0,5 kV
- Kammerdruck: $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
- Zeitdauer: 10 min
- Abstand zwischen Quelle und Substrat: 10 cm

Ferner beinhaltet diese Kammer verschiedene Sputtertargets, darunter Gold, welches auch zur Kalibration der PES verwendet wird.

Organikkammer

Diese Kammer besteht aus einem um 45° zur Senkrechten gedrehten Vakuumkreuz, in das eine heizbare Probenhalterung eingebaut ist. Als Heizung dient ein gleichmäßig über die Rückseite der Probe verlegter Draht. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements ausgelesen, das am Probenhalter befestigt ist. Zwei Effusionszellen aus dem Bestand der Arbeitsgruppe sind an den beiden unteren Enden des Kreuzes angebracht, sodass sie in einem Winkel von 45° zur Substratoberfläche stehen. In den Effusionszellen befindet sich jeweils ein aus Al_2O_3 (Aluminiumoxid) bestehender Tiegel, um den gleichmäßig ein Tantal-Draht gewickelt ist. Dieser Draht dient als Heizung, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Thermoelements ausgelesen wird.

In dieser Kammer wurde zunächst mit PbCl_2 und MAI als Materialien für die Perowskitabscheidung gearbeitet. Später wurde sie für die Deposition von spiro-MeOTAD zur Untersuchung der Perowskit/spiro-MeOTAD Grenzfläche verwendet. Darüber hinaus hat Dr. Chittaranjan Das in dieser Kammer C_{60} -Schichten als ETL aufgedampft, die in der vorliegenden Arbeit für den Bau von Solarzellen verwendet wurden. Dabei kam für jedes Material ein eigener, neuer Tiegel zum Einsatz und vor Verwendung ausgeheizt.

PVD-Kammer

Die PVD-Kammer dient der Deposition von verschiedenen Salzhalogeniden (PbI_2 , PbCl_2 und SnI_2), dem ersten Schritt bei einer sequentiellen Deposition von Perowskitschichten. Dazu ist die Kammer mit drei wassergekühlten Effusionszellen mit Al_2O_3 -Tiegeln von der Firma CreaTec Fischer & Co. GmbH ausgestattet. Die Substrathalterung kann über Halogenlampen geheizt werden. Sowohl Quell- als auch Substratshutter sind vorhanden. Die Depositionsrate kann mit Hilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde in dieser Kammer nur mit PbCl_2 gearbeitet. Für die Deposition wurde abhängig vom Füllstand des Tiegels eine Quelltemperatur von 328°C bis 335°C verwendet, sodass sich eine Verdampfungsrate für PbCl_2 von etwa $1,5 \text{ \AA/s}$ bis 2 \AA/s ergab. Das Substrat wurde nicht geheizt und die Abscheidedauer betrug 12,5 min, was zu einer Schichtdicke von etwa 150 nm führte. Diese Parameter werden im Folgenden als Standardparameter bezeichnet.

Coevaporationskammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Depositionskammer zum Aufdampfen von Perowskitschichten über den Coevaporationsprozess am DAISY-Sol aufgebaut, in Betrieb genommen und für eine Vielzahl an Experimenten genutzt (siehe Abbildung 2.9). Dazu wurden bereits in der Arbeitsgruppe vorhandene Entwürfe verwendet. Der Korpus sowie Boden- und Deckelflansch waren bereits in anderen Depositionskammern der Arbeitsgruppe verwendet worden und wurden daher zunächst von der Firma NTG Neue Technologien mit Glasperlstrahlen gereinigt. Der Bodenflansch ist eine Spezialanfertigung der Firma Createc Fischer & Co. GmbH und bietet die Möglichkeit, vier Effusionszellen anzubringen. Für die Coevaporationskammer wurden lediglich drei Effusionszellen verwendet. Die Zellen werden von einem am Boden befestigten Abschirmblech voneinander getrennt, um Querkontamination während der Evaporation zu verhindern.

Bei den Zellen handelt es sich um wassergekühlte Single-Filament Effusionszellen von CreaTec Fischer & Co. GmbH. Das Heizsystem der Zellen besteht aus Tantal-Draht und wird mit einem Labornetzgerät von EA-Elektro-Automatik GmbH & Co. KG betrieben. Zur Messung der Tiegeltemperatur ist unterhalb des

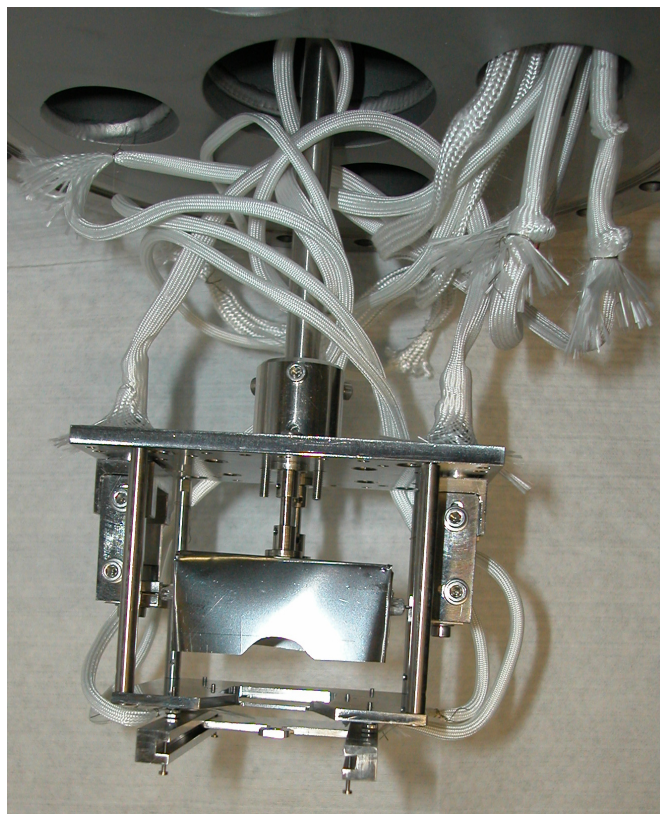
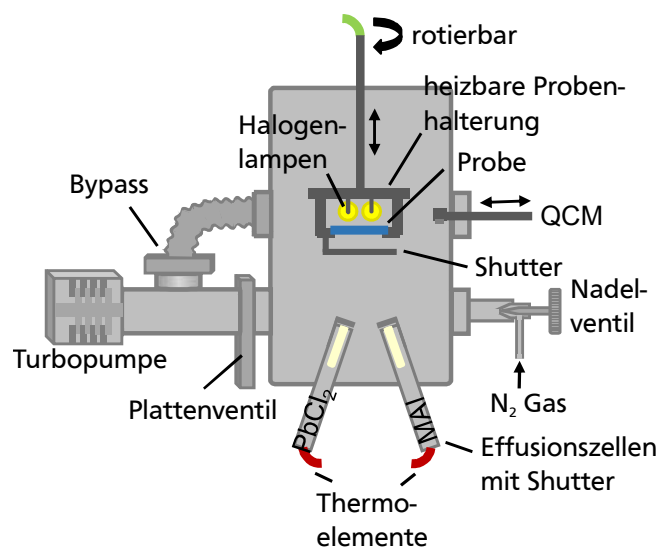


Abbildung 2.9: Links: Schematische Darstellung der Coevaporationskammer. Die Grafik wurde modifiziert nach [73]. Rechts: Foto der Probenhalterung.

Tiegels ein Thermoelement vom Typ C in die Effusionszellen integriert. Ferner sind die Zellen mit einem elektronisch steuerbaren Quellshutter ausgestattet. Die verwendeten Tiegel bestehen aus Al_2O_3 . Für jedes Material wurde ein neuer Tiegel verwendet, vor der ersten Benutzung ausgeheizt und anschließend jeweils bis zu etwa 1/3 mit MAI, PbCl_2 und PbI_2 befüllt. Dabei hatten die in einer mit Argon befüllten Glovebox aufbewahrten Materialien für kurze Zeit Luftkontakt. Die eingebauten Effusionszellen sind unter einem Winkel von 14° zur Senkrechten am Bodenflansch befestigt. Dadurch treffen sich die Effusionskegel der Zellen in einem Punkt im Zentrum der Vakuumkammer. In diesem Punkt befindet sich während der Deposition das Substrat.

Die Probe liegt auf einer mit Halogenstablampen (230 V) heizbaren Probenhalterung. Diese wurde nach dem Design von Bauplänen aus dem Bestand der Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt des Instituts hergestellt. Dabei wurden die Pläne um eine Rotationseinheit und einen Substratshutter erweitert. Abbildung 2.9 rechts zeigt ein Foto der fertiggestellten und mit Kabeln verbundenen Probenhalterung. Die Halogenstablampen werden von einem Reflektor ummantelt, damit die entstehende Wärme auf die Probe fokussiert wird. Aus der Literatur ist lichtinduzierte Degradation von Perowskit bekannt [70–72]. Jedoch treten nach Li *et al.* erst nach etwa 120 min erste geringe Veränderungen der Perowskitschicht auf [71], sodass der Einfluss der Heizlampen hier als unerheblich angesehen wird.

Die Temperaturkontrolle funktioniert mit Hilfe eines Thermoelements des Typ K, das neben dem Substrat auf der Unterseite der Probenhalterung befestigt ist. Zur Bestimmung der realen Temperatur auf der Substratoberfläche wurde eine Temperaturkalibration durchgeführt (siehe Anhang). Dabei wurde vorübergehend ein weiteres Thermoelement auf einer Testprobe befestigt. Sowohl die Substratheizung als auch die Effusionszellen werden mit einem Eurotherm Mini8-Regler mit der Software iTools von Eurotherm

gesteuert. Aufgrund der verschiedenen Geometrie der Depositionskammern und der unterschiedlichen Effusionsquellen werden in der Coevaporationskammer andere Temperaturen für die Verdampfung der Ausgangsmaterialien verwendet als in der Organikkammer.

Die Probenhalterung ist an einem Linearhub befestigt, sodass die Halterung zum Ein- und Ausschleusen der Probe hoch gefahren werden kann. So wird eine Kollision mit dem Transferarm aus dem Verteiler vermieden. Damit die Anschlüsse sich nicht verdrehen und abreißen, rotiert die Halterung im Betrieb abwechselnd um eine beinahe vollständige Runde nach rechts und dann zurück nach links.

Darüber hinaus verfügt die Coevaporationskammer über eine Quarzkristall-Mikrowaage, mit der die Rate der verdampfenden Materialien gemessen werden kann. Sie ist auf Höhe der Position des Substrates während der Deposition angebracht und kann über einen Linearverschieber in die Kammer hinein gefahren werden. Dazu wird die Probenhalterung nach oben gefahren. Nach der Messung wird er wieder in den Flansch zurück gezogen und die Probe zurück auf ihre Depositions-Position gefahren.

Zum Einlassen von Stickstoff N_2 aus einer kleinen Gasflasche ist im unteren Bereich der Coevaporationskammer ein Nadelventil angebracht, sodass auch druckabhängige Messungen möglich sind. Zur Messung des Kammerdrucks sind zwei Druckmessdosen angebracht. Eine Kaltkathode von Pfeiffer Vakuum vom Typ IKR 270 kann den Druck im Bereich von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-2}$ mbar messen, während ein kapazitives Manometer von MKS Instruments vom Typ 626A im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis 1 mbar eingesetzt wird.

Das benötigte Vakuum wird über ein zweistufiges Pumpensystem bestehend aus einer Vorpumpe (Dreh-schieberpumpe von Leybold Vakuum GmbH vom Typ TRIVAC D 2,5 E) und einer Turbomolekularpumpe von Pfeiffer Vacuum vom Typ TMU 261 erzeugt. Zum Schutz der Pumpen bei druckabhängigen Messungen ist ein Bypass installiert, dessen Querschnitt stufenlos anpassbar ist.

2.3.4 Physikalische Gasphasenabscheidung

Zur Herstellung dünner Schichten bietet die Dünnschichttechnik eine Vielzahl an Möglichkeiten. Man unterscheidet die Deposition aus der flüssigen Phase sowie die Prozesse der chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidung (CVD und PVD). Zu der nasschemischen Deposition gehören z.B. elektrochemische Prozesse (wie z.B. die galvanische Abscheidung), Sprühpyrolyse und Spin-Coating. Bei der CVD entsteht die dünne Schicht aufgrund einer chemischen Reaktion von gasförmigen Ausgangsmaterialien an der Oberfläche des Substrates.

Im Unterschied dazu wird bei der PVD das Ausgangsmaterial im Vakuum über verschiedene Prozesse in die gasförmige Phase gebracht, zum Substrat geführt und kondensiert dort an der Oberfläche. Dabei werden diverse Verfahren unterschieden. Beim Kathodenzerstäuben, hier zur Deposition von Gold verwendet, wird das Ausgangsmaterial mit Ionen² beschossen und dadurch zerstäubt. Für die Perowskitdeposition wurde das thermische Verdampfen verwendet. Dabei wird das Ausgangsmaterial bis zum Verdampfen erwärmt. Der Dampf kondensiert auf dem Substrat zu einer dünnen Schicht.

In dieser Arbeit wird zwischen der sequentiellen Deposition und der Coevaporation unterschieden. Im Zweistufenprozess wird zunächst ein Bleisalz (in dieser Arbeit wurde mit $PbCl_2$ und PbI_2 gearbeitet) auf das Substrat aufgedampft. Im zweiten Schritt wird diese präreaktive Basisschicht mit MAI-Dampf zu Perowskit umgewandelt. Die Evaporationseigenschaften dieser Materialien unterscheiden sich wesentlich voneinander. Die Metallhalogenide PbI_2 und $PbCl_2$ verdampfen aus der Effusionszelle in Form eines auf das Substrat gerichteten Strahls. Das organische MAI hingegen verhält sich beim Verdampfen aufgrund seines geringen Molekulargewichts ähnlich wie ein Gas. Dabei führt die zufällige und

² In dieser Arbeit wurde Argon verwendet

ungerichtete Diffusion der verdampften Moleküle zu einem erhöhten MAI-Partialdruck in der gesamten Depositionskammer. Daher kondensiert MAI nicht nur auf der Probe, sondern schlägt sich auf jeder kalten Oberfläche in der Vakuumkammer nieder, was zu einer ineffizienten Materialnutzung führt [39, 74]. In der sequentiellen Deposition erlaubt die Trennung der Abscheidung dieser beiden sehr verschiedenen Materialien voneinander eine bessere Kontrolle und Feinabstimmung der Depositionsparameter von MAI und den Bleisalzen.

Bei der Coevaporation werden Bleisalz und MAI gleichzeitig auf das Substrat aufgedampft. Liu *et al.* haben 2013 diese Technik als erste für Perowskitsolarzellen verwendet [16]. Vorteile dieser Depositionsmethode im Vergleich zur sequentiellen Deposition sind eine kürzere Depositionsdauer sowie eine gleichmäßigere Verteilung der Edukte bei der Entstehung der Perowskitschicht.

Beide Depositionsmethoden, sequentielle Deposition und Coevaporation, wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Perowskitdeposition verwendet und umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Morphologie, chemische Zusammensetzung und elektronische Qualität der Absorberschicht durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4 detailliert vorgestellt.

2.3.5 Fertigstellung der Solarzellen

Nach der Perowskitdeposition wurden die Substrate entweder direkt am DAISY-Sol mit PES charakterisiert oder für weitere Charakterisierungsmethoden bzw. für den Bau von Solarzellen aus dem Vakuumsystem ausgeschleust. Anschließend wurden sie an Luft zu einer mit Argon gefüllten Glovebox gebracht. Zur Herstellung von Solarzellen wurde darin der Lochleiter spiro-MeOTAD (etwa 100 nm dick) mit Spin-Coating aufgebracht. Dazu wurde zunächst eine Lithiumsalzlösung bestehend aus LiTFSI (Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium) und Acetonitril angesetzt. Diese Lithiumlösung wurde dann mit spiro-MeOTAD Pulver, Chlorbenzol und 4-tert-Butylpyridine versetzt und 100 μ l dieser Mischung auf ein auf einem Spin-Coater liegendes Substrat getropft. Nach 20 s wurde das Substrat mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 23 rad/s für 30 s rotiert und im Anschluss der Frontkontakt mit Isopropanol gereinigt.

Der Rückkontakt besteht aus einer etwa 60 nm dicken Goldschicht und wurde in einem Sputtercoater von Quorum Technologies aufgebracht. Dazu wurde für 120 s ein Strom von 20 mA angelegt. Um eine Strukturierung zu erhalten, wurde eine Maske auf die Substrate gelegt. Pro Substrat können vier Solarzellen in der Größe 3,25 mm x 10 mm hergestellt werden. Abbildung 2.10 zeigt Fotos der Substrate nach jedem Depositionsschritt. Von links nach rechts sind zu sehen: TCO, TCO/TiO₂, TCO/TiO₂/Perowskit, TCO/TiO₂/Perowskit/spiro-MeOTAD und TCO/TiO₂/Perowskit/spiro-MeOTAD/Gold mit vier Solarzellen sowie Frontkontakt.

2.4 Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Perowskitschichten sowie der Solarzeleigenschaften vorgestellt. Die im Folgenden beschriebenen Grundlagen beruhen auf den Referenzen [75–78].

2.4.1 Photoelektronenspektroskopie

Die PES ist eine oberflächensensitive Technik zur Bestimmung von chemischen Zusammensetzungen, Oxidationszuständen von Elementen sowie elektronischen Eigenschaften von Materialien und deren

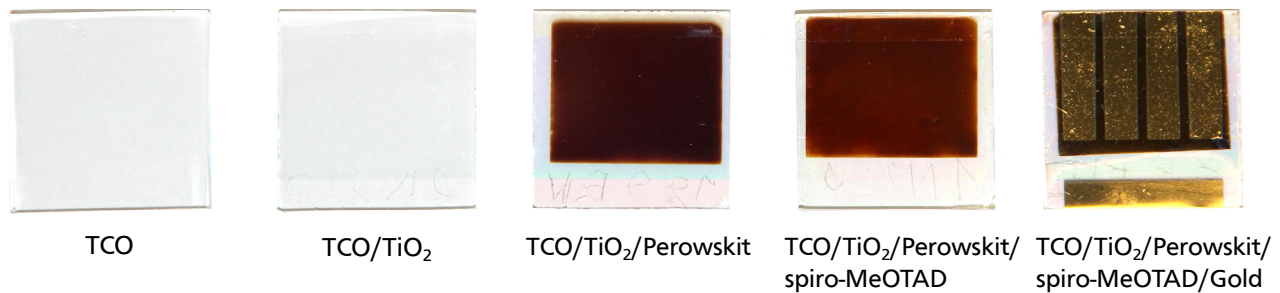


Abbildung 2.10: Von links nach rechts: TCO-Substrat, TCO-Substrat mit TiO_2 Schicht, TCO-Substrat mit TiO_2 und aufgedampfter Perowskitschicht, TCO-Substrat mit TiO_2 und aufgedampfter Perowskitschicht und spiro-MeOTAD, fertig prozessiertes TCO-Substrat mit vier Solarzellen und den beiden Kontakten.

Ober- und Grenzflächen. In den 1960er Jahren stellten Kai Siegbahn und seine Gruppe diese Methode erstmals als Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) vor, für die er 1981 den Nobelpreis für Physik erhielt.

Funktionsprinzip

Die PES beruht auf dem von Albert Einstein beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt. Dabei werden durch Bestrahlung der Probe mit Licht Elektronen aus der Probe heraus gelöst. Dazu muss die Energie des Lichtquants mindestens genauso groß sein wie die Bindungsenergie des Elektrons E_B . Als Lichtquelle dient in dieser Arbeit für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) eine $\text{Al K}\alpha$ Anode ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) mit Monochromator, für Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) eine He-Gasentladungslampe ($h\nu(\text{HeI}) = 21,2 \text{ eV}$). Auf die Probe auftreffende Photonen werden zunächst von der Probe absorbiert. Dabei werden Elektronen in höhere Energieniveaus angeregt, sodass sie unter Aufbringung der Austrittsarbeit Φ_P aus der Probe ausgelöst werden. Die kinetische Energie eines Elektrons E_{kin} nach Verlassen der Probe lässt sich mit der Energie des Lichtquants $h\nu$, die über einen elastischen Streuprozess vollständig auf das Elektron übertragen wird, berechnen:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (2.2)$$

Die aus der Probe ausgelösten Elektronen werden über ein elektrostatisches Linsensystem auf den Analysator fokussiert und energieaufgelöst detektiert. Dabei sind Probe und Spektrometer elektrisch miteinander verbunden, sodass sich die Fermi-niveaus auf gleichem Energielevel befinden (siehe Abbildung 2.11). Daher müssen die Elektronen auf dem Weg zum Detektor die Potentialdifferenz zwischen den Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer $\Phi_P - \Phi_S$ überwinden. Für E_B ergibt sich daher

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_P + (\Phi_P - \Phi_S) = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_S \quad (2.3)$$

Die Bindungsenergie ist demnach unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Daher wird als Bezugspunkt für die Bindungsenergien das Fermi-niveau verwendet, welches mit Hilfe einer metallischen Standardprobe bestimmt werden kann. In dieser Arbeit wurde dazu im Wesentlichen Silber, teilweise auch Gold und Kupfer verwendet. Um eine mögliche Streuung der Photoelektronen an Gasatomen zu verhindern, findet die PES-Messung im UHV statt.

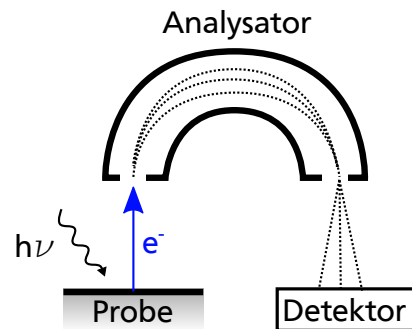
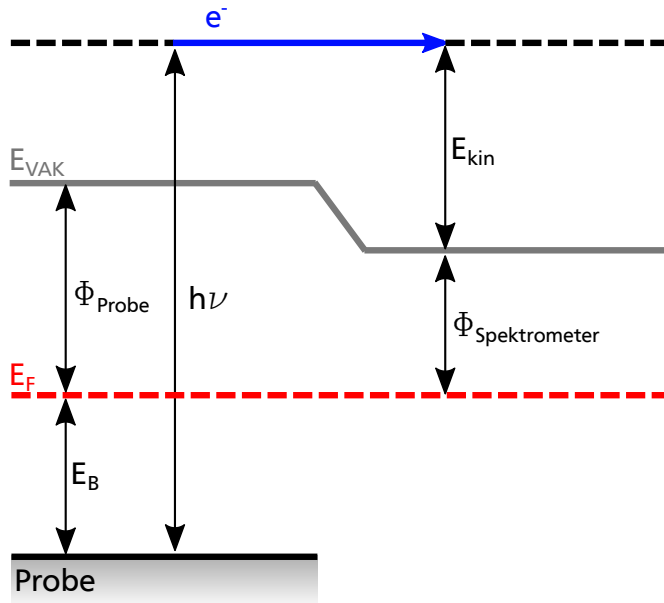


Abbildung 2.11: Links: Energiediagramm von einer leitend mit dem Spektrometer verbundenen Probe. Rechts: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.

Spektrum und Auswertung

Ein möglicher Folgeprozess nach Auslösung eines Photoelektrons ist der Augerprozess. Dabei wird die durch das Ausschlagen eines Elektrons entstehende Vakanz mit einem Elektron aus einer energetisch höher liegenden Schale des Atoms besetzt. Die dadurch frei werdende Energie wird entweder als Röntgenstrahlung frei oder an ein anderes Elektron abgegeben, das infolge dessen ebenfalls die Probe verlässt. Diese Elektronen werden auch Augerelektronen genannt und können in der XPS detektiert werden. Ihre Energie ist unabhängig von der Anregungsenergie der Lichtquelle.

Darüber hinaus können die Photoelektronen auf ihrem Weg zur Oberfläche der Probe inelastisch streuen und weitere Elektronen anregen. Die Energie dieser sogenannten Sekundärelektronen ist unspezifisch, sodass sie lediglich zum Untergrund im Röntgenphotonelektronen-Spektrum (XP-Spektrum) beitragen. Ihre Intensität nimmt mit abnehmender kinetischer Energie solange zu, bis sie an der Sekundärelektronenkante (SEK) steil abfällt. Die SEK gibt die niedrigste Energie an, bei der noch Elektronen aus der Probe ausgeschlagen werden und genügend Energie haben, um die Probe zu verlassen. An dieser Stelle ist $E_{\text{kin}} = 0$, sodass die Austrittsarbeit der Probe einfach bestimmt werden kann:

$$\Phi_S = h\nu - E_{\text{SEK}} \quad (2.4)$$

E_{SEK} ist dabei die Energie der SEK. Zur Erhöhung der Zählrate wird häufig bei der Bestimmung der SEK eine Gleichspannung angelegt, die die niederenergetischen Elektronen in Richtung des Analysators beschleunigt. Hier erfolgte die Messung der SEK mit UPS bei einer Spannung von 4 V.

Im XP-Spektrum wird üblicherweise die Zählrate über der Bindungsenergie aufgetragen. Aus der Position der verschiedenen Emissionslinien bzw. Rumpfniveaus im Spektrum kann man qualitativ Rückschlüsse über die elektronischen Eigenschaften sowie die chemische Umgebung der einzelnen Elemente in der Probe ziehen. Informationen über die quantitative Zusammensetzung der Probe können aus dem Vergleich der Flächenintegrale der charakteristischen Emissionslinien gewonnen werden. Zur Berechnung

der Intensität einer Emissionslinie ist der Untergrund zu berücksichtigen, der in der vorliegenden Arbeit nach der Shirley-Methode abgezogen wird [79]. Die Intensität I der Emissionslinien wird von vielen Faktoren beeinflusst. Dazu gehören die Atomdichteverteilung n in der Probe, der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation σ , der Photonenstrom, der Winkel zwischen Photonenquelle und Detektor, die Nachweiswahrscheinlichkeit und die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen. Diese Einflussfaktoren lassen sich in einem elementspezifischen Sensitivitätsfaktor (ASF) zusammenfassen, der aus Tabellen abgelesen werden kann. Für diese Arbeit wurden Sensitivitätsfaktoren von Wagner *et al.* verwendet [80]. Für die quantitative Analyse der molaren Konzentrationsverhältnisse zwischen zwei Elementen in einer Probe gilt:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\text{ASF}_B}{\text{ASF}_A} \quad (2.5)$$

Eine solche Quantifizierung kann aufgrund der vielen Einflussfaktoren mit einer Genauigkeit von etwa 10 % durchgeführt werden. Die XP-Spektren wurden in dieser Arbeit überwiegend mit der Software IGOR Pro 6 und Origin Pro 9.0 ausgewertet. Aufgrund von Schwierigkeiten mit der Röntgenquelle traten bei den Messungen häufig Verschiebungen der Spektren und Intensitätsänderungen auf. Durch regelmäßige Kalibration wurden diese Fehlerquellen soweit wie möglich reduziert.

Grenzflächenexperimente

Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit eignet sich die PES auch zur Messung der elektronischen Eigenschaften an einer Grenzfläche. Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Ablauf eines solchen Grenzflächenexperimentes. Im ersten Schritt wird eine dicke Schicht des Substratmaterials vorbereitet. Diese wird im UHV mit XPS und UPS vermessen. Anschließend wird eine dünne Schicht des Adsorbatmaterials aufgebracht und die Probe wieder mit XPS und UPS vermessen. Dabei kommt das detektierte Signal nicht mehr ausschließlich aus dem Substrat, sondern teilweise auch aus dem Adsorbat. In den nächsten Schritten wird abwechselnd eine weitere dünne Schicht des Adsorbats abgeschieden und mit XPS und UPS gemessen. Dabei nimmt die Intensität der Emissionslinien aus dem Substrat ab, während die Intensität der Adsorbat-Emissionslinien zunimmt. Darüber hinaus kann sich die Position der Emissionslinien im Laufe des Experiments verschieben. Dies deutet auf die Ausbildung einer Bandverbiegung hin. Das Experiment ist abgeschlossen, wenn kein Signal vom Substrat gemessen werden kann und die Position der Emissionslinien des Adsorbats keine weiteren Verschiebungen zeigen.

In der Auswertung wird zunächst aus den Messungen an der dicken Substratschicht (erste PES-Messung) sowie an der dicken Adsorbatschicht (letzte Messung) jeweils die Position des Valenzbandmaximums (E_{VBM}) bestimmt. Anschließend kann aus der Position der Rumpfniveaus (E_{RN}) der Bindungsenergieabstand $E_{\text{RN}}^{\text{VB}}$ zwischen E_{VBM} und E_{RN} berechnet werden. $E_{\text{RN}}^{\text{VB}}$ ist im Allgemeinen konstant und materialspezifisch, sofern keine Grenzflächenreaktionen ablaufen. Daher kann aus $\Delta E_{\text{RN}}^{\text{VB}}$ auch in den Zwischenschritten des Experiments die Position des VBM von Substrat und Adsorbat berechnet werden, die sich im PE-Spektrum überlagern. Für die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} gilt:

$$\Delta E_{\text{VB}} = |E_{\text{RN}}^{\text{VB}}(\text{Substrat}) - E_{\text{RN}}^{\text{VB}}(\text{Adsorbat})| - |\Delta E_{\text{B,RN}}| \quad (2.6)$$

Dabei ist $\Delta E_{\text{B,RN}}$ der Abstand der Rumpfniveaus von Substrat und Adsorbat. Abbildung 2.13 zeigt schematisch die Bestimmung der Bandanpassung mittels XPS.

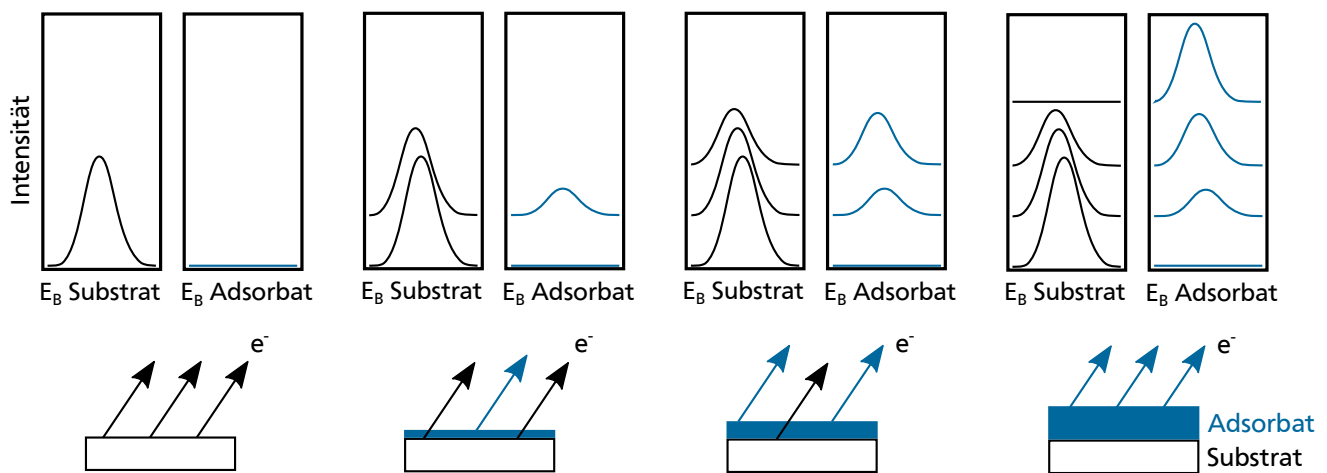


Abbildung 2.12: Ablauf eines Grenzflächenexperiments. Nach jeder Deposition einer weiteren dünnen Schicht des Adsorbats wird das Signal bei der XPS-Messung aus dem Adsorbat stärker und aus dem Substrat schwächer. Darüber hinaus verschiebt sich die Position der Rumpfniveaus.

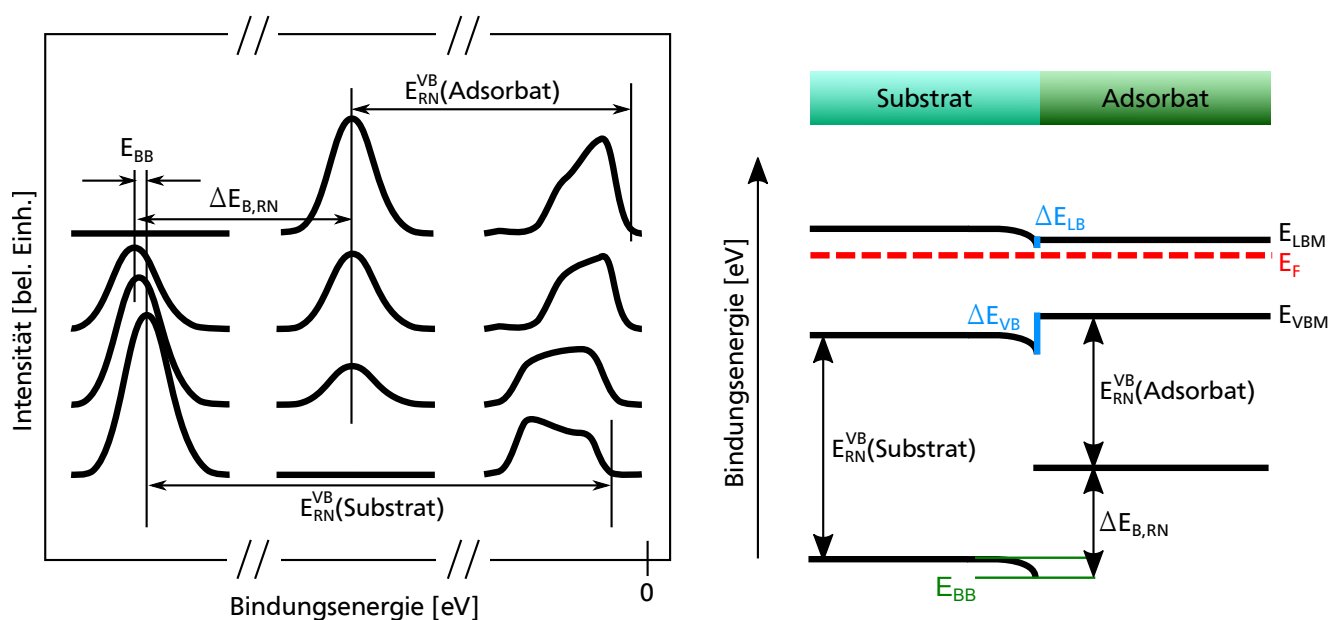


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Auswertung eines Grenzflächenexperiments. Links ist beispielhaft ein XP Spektrum mit einigen wichtigen Größen dargestellt. Rechts ist die Bandanpassung zu sehen, die sich aus dem XP Spektrum ergibt.

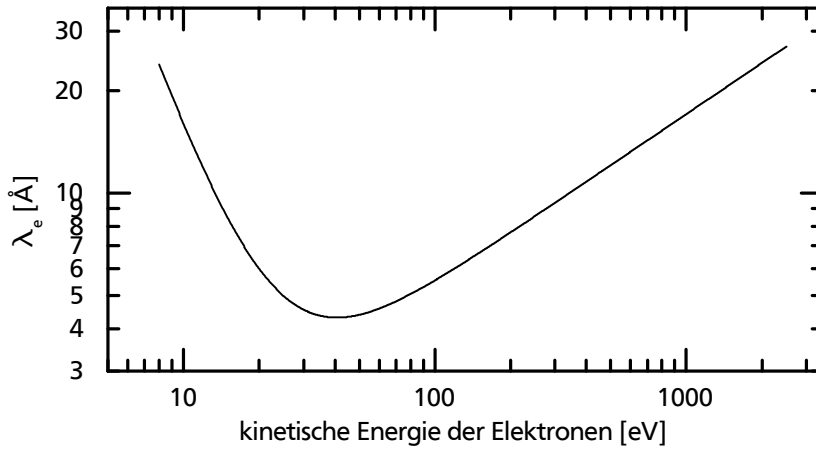


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie [81].

Aus der Verschiebung der Emissionslinien im Laufe des Experiments ergibt sich die Bandverbiegung E_{BB} . Mit den Messungen der SEK im Substrat und Adsorbat lässt sich die Diskontinuität im Vakuumniveau E_{VAK} , der Grenzflächendipol δ , bestimmen. Für die Bestimmung der Lage des Leitungsbandes E_{LBM} und der Größe der Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} sind Informationen über die Bandlückenenergie E_g notwendig, die aus der Literatur oder optischen Messungen bezogen werden können:

$$\Delta E_{LB} = E_g(\text{Substrat}) + \Delta E_{VB} - E_g(\text{Adsorbat}) \quad (2.7)$$

Die Dicke der Adsorbatschicht kann aus der Dämpfung der Emissionsintensität des Substrats berechnet werden:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_e \cdot \cos(\alpha)}\right) \quad (2.8)$$

Dabei sind I_0 die Intensität der reinen Substrat-Emissionslinie, d die Dicke der Adsorbatschicht, λ_e die mittlere freie Weglänge der Elektronen und α der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator. λ_e ist aufgrund der hohen Wechselwirkung von freien Elektronen im Festkörper sehr gering. Bei einer kinetischen Energie von 50 eV beträgt sie nur etwa 5 Å. Trägt man λ_e über die kinetischen Energie auf, so ergibt sich eine Kurve, die in ihrer Form an eine Badewanne erinnert [81, 82]. Daher wird diese Funktion auch als „Badewannenkurve“ bezeichnet. Abbildung 2.14 zeigt λ_e in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Die Berechnung von λ_e erfolgte in der vorliegenden Arbeit mit der Software *imfpwin* (NIST electron inelastic-mean-free-path database) Version 1.2 vom National Institute for Standards and Technology, USA nach der TPP-2M Formel [82].

2.4.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Das erste Rasterelektronenmikroskop (REM) entwickelte von Manfred von Ardenne in den späten 1930er Jahren [83]. Das Prinzip beruht auf der Wechselwirkung von Elektronen mit der zu untersuchenden Probe. Für die Erzeugung von Bildern wird ein fokussierter Elektronenstrahl in einem zweidimensionalen Raster über die Probe geführt.

Für diese Arbeit wurde ein hochauflösendes REM von JEOL des Typs JSM-7600F verwendet. Der Elektronenstrahl wird bei diesem Gerät von einer thermischen Feldemissionskathode mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 30 kV erzeugt³. Um Wechselwirkungen von Elektronen mit Gasmolekülen zu verhindern, werden REM-Aufnahmen im Vakuum gemacht. Auf die Probe auftreffende Elektronen können sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden.

Bei inelastischer Streuung geben die Elektronen Energie an gebundene Elektronen im Festkörper ab. Sind diese Elektronen insbesondere in den äußeren Schalen nur leicht gebunden, können sie dabei aus dem Atom ausgelöst werden und sich als Sekundärelektronen (SE) in der Probe bewegen. Erreichen die SE dabei die Oberfläche, ohne bei weiterer inelastischer Streuung ihre ganze kinetische Energie zu verlieren, können sie die Probe verlassen und detektiert werden. Die mittlere freie Weglänge für SE im Festkörper ist sehr klein (oft nur 1 nm bis 2 nm). Daher resultiert das SE-Signal aus einer sehr geringen Tiefe der Probe und SE-Bilder haben einen großen topografischen Kontrast mit hoher Auflösung.

Ein Teil der auf die Probe auftreffenden Elektronen wird elastisch zurück gestreut. Das bedeutet, dass die Elektronen in die Nähe eines Atomkerns kommen und über die elektrostatische Wechselwirkung mit dem positiv geladenen Kern in einem Winkel $\theta > 90^\circ$ gestreut werden. Da die Elektronen bei der elastischen Streuung nur wenig Energie abgeben, haben die aus der Probe austretenden rückgestreuten Elektronen (BSE) eine nur wenig geringere Energie als bei ihrem Eintritt in die Probe. Auf diese Weise können sie gut von den SE unterschieden werden. Die Signaltiefe für BSE ist im Vergleich zu den SE deutlich größer, liegt bei bis zu mehreren 100 nm. Der Wirkungsquerschnitt für elastische Rückstreuung hängt quadratisch von der Kernladungszahl ab, daher liefert das BSE-Signal einen guten Materialkontrast. Abbildung 2.15 links zeigt schematisch die Herkunft verschiedener Signalarten, die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie entstehen können. Da das Raumvolumen, in dem die verschiedenen Signalarten entstehen, von seiner Form her an eine Birne erinnert, wird auch von der Anregungsbirne gesprochen.

Damit sich die zu untersuchende Probe während des Beschusses mit Elektronen nicht elektrisch auflädt, muss sie leitfähig sein. Da dies nicht auf alle zu untersuchenden Materialien zutrifft, kann man diese vor der Aufnahme mit einer sehr dünnen Schicht Kohlenstoff bedampfen oder ein leitfähiges Metall wie z.B. Gold aufputtern. Das Glassubstrat, auf das die Solarzellen aufgebracht wurden, hat eine schlechte elektrische Leitfähigkeit. In dieser Arbeit wurde die Leitfähigkeit überwiegend mit Kohlenstoff verbessert. Darüber hinaus wurden die Proben am Rand mit Silberleitlack elektrisch mit dem Probenhalter verbunden. Für Querschnittsaufnahmen der Adsorbatschichten wurde eigens ein Probenhalter in der Werkstatt der Geologie von Bernd Dreieicher hergestellt. Darauf wird die Probe zwischen zwei Metallplatten eingespannt, sodass Stabilität und eine bessere elektrische Leitfähigkeit gewährleistet sind. Eine in diesen Probenhalter eingebaute Probe ist in Abbildung 2.15 rechts auf einem Foto zu sehen.

Wird ein aus dem Elektronenstrahl auf die Probe auftreffendes Elektron inelastisch gestreut und löst ein SE aus einem Atom aus, so befindet sich dieses Atom im angeregten Zustand. Dieser Zustand hält jedoch nicht lange an, sodass nach kurzer Zeit von etwa $1 \cdot 10^{-15}$ Sekunden die entstandene Vakanz von einem höher gelegenen Elektron aufgefüllt wird. Beim Übergang des Elektrons von einem höheren Energieniveau auf ein niedrigeres wird Energie frei, die in Form eines Photons abgegeben werden kann. Die Energie dieses Photons ist charakteristisch für die Kernladungszahl des Atoms und den Übergang. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) werden diese Photonen, auch charakteristische Röntgenstrahlung genannt, energieaufgelöst detektiert. Die Zählrate wird dann im Spektrum über der Energie aufgetragen und aus den EDX-Linienpositionen können Rückschlüsse über die in der Probe vorhandenen Elemente gezogen werden.

³ In dieser Arbeit wurde in der Regel mit 10 kV gearbeitet

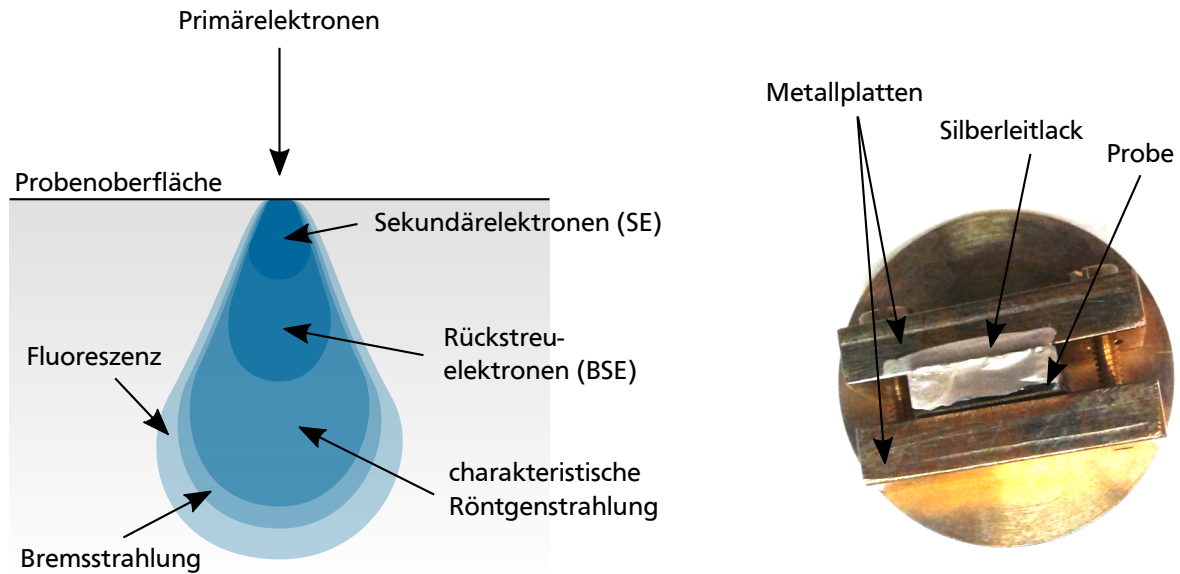


Abbildung 2.15: Links: Anregungsbirne von einem Elektronenstrahl in Materie mit den Regionen, in denen die verschiedenen Signalarten entstehen. Rechts: Probenhalter für Querschnittsaufnahmen.

2.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Methode zur Charakterisierung von kristallinen Materialien. Sie ermöglicht u.a. die Bestimmung der in einer Probe vorhandenen Phasen und deren Kristallstruktur. XRD beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter der untersuchten Probe.

Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge im Bereich der Gitterabstände einer kristallinen Probe auf ebendiese, so wird der Strahl an der Elektronenhülle der Atome in der Probe wie an einem dreidimensionalen Gitter gebeugt. Diese gebeugten Wellen interferieren miteinander. Nur bei konstruktiver Interferenz kann die Strahlung detektiert werden. Ob konstruktive Interferenz auftritt, hängt vom Abstand der Kristallebenen und vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls ab und kann aus der Bragg-Gleichung abgeleitet werden:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.9)$$

Dabei beschreibt λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d den Abstand der Gitterebenen und θ den Einfallswinkel. Wenn n eine natürliche ganze Zahl ist, dann tritt konstruktive Interferenz auf. Abbildung 2.16 zeigt schematisch die Beugung am Kristallgitter.

In der XRD wird die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des Winkels im Diffraktogramm aufgetragen. Aus der Position der einzelnen detektierten Reflexe können Rückschlüsse über die Gitterabstände und somit über die Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung gezogen werden.

Die XRD-Messungen in dieser Arbeit wurden von der Arbeitsgruppe Nanomaterialien an der TU Darmstadt mit einem Bruker D8 Advance Diffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie mit Cu K α Strahlung und einem VANTEC Detektor durchgeführt. Die Vermessung der Proben erfolgte zunächst in einem offenen und im späteren Verlauf dieser Arbeit in einem luftdichten Probenhalter (Bruker A100B36/B37). Der luftdichte Halter wurde in einer mit Argon gefüllten Glovebox verschlossen. Die quantitative

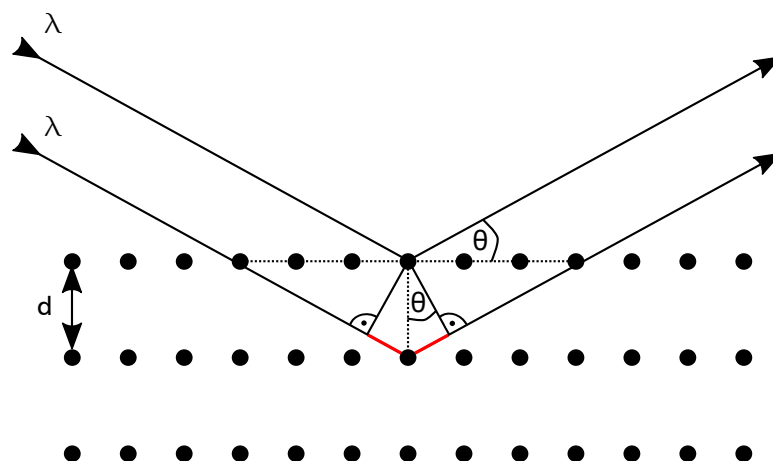


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ , die unter dem Winkel θ auf ein Kristallgitter mit dem Gitterabstand d trifft. Der Gangunterschied der austretenden Wellen zu den eintreffenden Wellen ist rot gekennzeichnet.

Phasenanalyse einiger ausgewählter Adsorbatschichten wurde von Prof. Dr. Oliver Clemens mit der Rietveld-Methode mit der Software TOPAS 5 durchgeführt [84].

Die qualitative Auswertung der Diffraktogramme wurde eigenständig durchgeführt. Die Indizierung der Phasen erfolgte unter Verwendung der folgenden Referenzen: Condoles *et al.* [85] sowie XRD-Messungen aus der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung für PbI_2 , eigene Referenzmessungen für PbCl_2 , Baikie *et al.* [86] für MAPbI_3 , Brunetti *et al.* [87] für MAPbCl_3 und Brixner *et al.* [88] für PbICl_2 .

2.4.4 Sonstige Methoden

Photolumineszenz-Spektroskopie

Photolumineszenz (PL) entsteht, wenn ein durch Absorption von Licht elektronisch angeregtes Material unter Emission von Photonen in einen energetisch tieferen Zustand übergeht. PL-Messungen geben Aufschluss über die Qualität der Absorbenschicht in einer Solarzelle. Wird diese monochromatischem Licht ausgesetzt, dann werden Elektronen ins Leitungsband angeregt und rekombinieren wieder. Bei direkter Rekombination wird Strahlung in Form von Photonen frei, die bei PL-Spektroskopie detektiert wird. Nicht-strahlende Rekombination über Defekte ist in Solarzellen kontraproduktiv, da sie im Betrieb zu Verlusten führt. Mit der PL-Messung können demnach die optoelektronischen Eigenschaften eines Materials wie Absorption oder Defektzustände untersucht werden.

Für die PL-Messungen in dieser Arbeit wurde ein Cary Eclipse Fluorescence Spektrophotometer mit einer Anregungswellenlänge von 480 nm verwendet.

UV/Vis-Spektroskopie

Mit der UV/Vis-Spektroskopie werden die optischen Eigenschaften einer Probe untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode zur Bestimmung der Bandlücke von TiO_2 und Perowskit verwendet. Dazu wird im UV/Vis-Spektrometer die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die Transmis-

sion (T) und Reflexion (R) in Abhängigkeit der Wellenlänge λ gemessen. Daraus kann die Absorption (A) berechnet werden:

$$A = 1 - T - R \quad (2.10)$$

Trifft Strahlung mit der Intensität I_0 auf eine Schicht der Dicke d , dann wird sie nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz beim Durchlaufen der Schicht geschwächt. Die Intensität der transmittierten Strahlung I wird wie folgt beschrieben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (2.11)$$

Dabei ist α der Absorptionskoeffizient. Die optische Bandlücke E_g steht mit dem Absorptionskoeffizienten nach Davis *et al.* in folgender Beziehung [89]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C \cdot (h\nu - E_g) \quad (2.12)$$

Dabei ist h die Planck-Konstante, ν die Photonenfrequenz und C eine Konstante. Der Wert von n hängt von der Natur der elektronischen Übergänge ab und ist

- 1/2 für direkte erlaubte Übergänge
- 3/2 für direkte verbotene Übergänge
- 2 für indirekte erlaubte Übergänge
- 3 für indirekte verbotene Übergänge.

Trägt man $(\alpha h\nu)^{1/n}$ über der Energie $h\nu$ auf, so ergibt sich der sogenannte Tauc-Plot. Durch Extrapolation des linearen Bereichs lässt sich aus dem Schnittpunkt mit der x-Achse die Bandlücke ablesen [90].

Für diese Arbeit wurde ein Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer von Agilent Technologies verwendet.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von monochromatischem Licht an der zu untersuchenden Probe. Werden die auftreffenden Photonen inelastisch gestreut, so geben sie Energie an die Probe ab und verlassen diese mit einer anderen Wellenlänge. Dieser Prozess wird auch Stokes-Raman-Streuung genannt. Findet die Streuung an einem angeregten Zustand statt, so nimmt das Photon Energie aus der Probe auf und diese geht in den Grundzustand über (Anti-Stokes-Raman-Streuung). Die Verschiebung in der Energie des ausgestrahlten Photons im Vergleich zur eingestrahlten Photonenenergie ist charakteristisch für das untersuchte Material und lässt Rückschlüsse über die Phasen und Strukturen in der Probe zu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Raman-Messung von Benjamin Juretzka vom Fachgebiet Disperse Feststoffe durchgeführt und die Rohdaten selbstständig ausgewertet. Das verwendete Spektroskop ist ein Gerät vom Typ LabRAM HR Raman/FT-IR Spektroskop HR800.

Die *IU*-Kennlinie ist die grafische Darstellung des Stroms I der Solarzelle in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U . Sie wird üblicherweise in der Photovoltaik verwendet, um das elektrische Verhalten der Solarzelle zu charakterisieren. Dazu wird die Solarzelle in einem Sonnensimulator mit einer Lichtquelle bestrahlt, die dem AM1,5G-Spektrum (Air Mass 1,5 Global, 1000 W/m^2) entspricht. Häufig wird statt des Stroms die Stromdichte J über U aufgetragen. Für die Aufnahme der *JU*-Kennlinie wird dann eine Spannung an die Solarzelle angelegt und variiert, wobei jeweils die resultierende Stromdichte ausgelesen wird. Aus dieser Kennlinie lassen sich wichtige Parameter ablesen. In der kurzgeschlossenen Solarzelle entsteht Strom nur über die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Dieser Strom wird Kurzschlussstrom I_{SC} genannt und ist in der *JU*-Kennlinie bei $U = 0$ abzulesen. Bei offenen Klemmen, also keiner Verbindung zwischen Front- und Rückkontakt der Solarzelle miteinander, kann kein Strom fließen. Die entstehende Potentialdifferenz wird Leerlaufspannung U_{OC} genannt. Aus diesen beiden Parametern lässt sich der Füllfaktor FF berechnen:

$$FF = \frac{U_{\text{mpp}} \cdot J_{\text{mpp}}}{U_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}}} \quad (2.13)$$

Dabei sind U_{mpp} und J_{mpp} Spannung und Stromstärke am Punkt maximaler elektrischer Leistung mpp. Der FF gibt damit das Verhältnis der elektrischen Leistung $P_{\text{el}} = U_{\text{mpp}} \cdot J_{\text{mpp}}$ der Solarzelle und der Fläche des größtmöglichen Rechtecks an, das sich aus U_{OC} und J_{SC} berechnen lässt. Der Wirkungsgrad bzw. die Effizienz η der Solarzelle ist das Verhältnis von P_{el} zu eingestrahelter Lichtleistung P_{L} :

$$\eta = \frac{P_{\text{el}}}{P_{\text{L}}} = \frac{U_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}} \cdot FF}{P_{\text{L}}} \quad (2.14)$$

In einer realen Solarzelle sind darüber hinaus noch einige Verlustquellen zu berücksichtigen. Diese können mit dem Parallelwiderstand R_{P} und dem Serienwiderstand R_{S} beschrieben werden. R_{P} fasst Verluste aufgrund von Leckströmen sowie Rekombination an Ober- und Grenzflächen zusammen. Im Idealfall ist dieser Widerstand sehr hoch. R_{S} hingegen berücksichtigt Transportwiderstände in Kontakten und den einzelnen Schichten und ist daher im Idealfall sehr klein.

Die *JU*-Kennlinien in dieser Arbeit wurden in einem Solarsimulator vom Typ 81150 von Oriel Instruments mit einer Xenon-Lampe aufgenommen, deren Leistungsdichte 1000 W/m^2 beträgt. Die Spannung wurde mit Hilfe eines Keithley 2400 angelegt, zwischen $-0,2 \text{ V}$ und $1,2 \text{ V}$ variiert und die Kennlinie in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung aufgenommen.

3 Effizienzentwicklung

Die Effizienz ist der wichtigste Parameter zur Beschreibung der Qualität einer Solarzelle. Je mehr einfallendes Licht in elektrischen Strom umgewandelt werden kann, desto besser ist die Solarzelle. Dabei haben viele Faktoren einen Einfluss auf die Effizienz. Dazu gehören der Aufbau der Solarzelle, die Qualität der einzelnen Materialien, die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen und vieles mehr. Die Stufen der Effizienzentwicklung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Perowskitsolarzellen werden im Folgenden beschrieben. Diese Experimente wurden größtenteils von Maximilian Stöhr im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt und hier unter übergeordneten Gesichtspunkten neu diskutiert. Bei diesen Untersuchungen wurde die Perowskitschicht über Coevaporation von MAI und PbI_2 in der Coevaporationskammer hergestellt. Zunächst wird im Folgenden der Einfluss des Partialdrucks der Ausgangsmaterialien auf die Zusammensetzung und Qualität der Perowskitschicht untersucht. Hier muss zwischen dem Hintergrunddruck in der Vakuumkammer und dem Partialdruck der verdampften Materialien unterschieden werden. Um den Partialdruck zu erhöhen, kommt ein um die PVD-Kammer angelegter Heizdraht zum Einsatz, der es ermöglicht, die Kammerwand zu heizen und Deposition darauf zu verringern. Dadurch erhöht sich der Partialdruck im Inneren der Kammer. Der Gesamtdruck kann über den Bypass sowie das Plattenventil geregelt werden, die beide den Pumpquerschnitt bestimmen. Aufgrund seiner Evaporationseigenschaften¹ ist MAI davon stärker betroffen als PbI_2 . Der Einfluss des Partialdrucks auf die resultierende Adsorbatschicht wird in Abhängigkeit des Substrates untersucht. Dabei kommen sowohl FTO als auch ITO zum Einsatz. Den Durchbruch in der Effizienz bildet zum Schluss dieses Kapitels die Verwendung von C_{60} als Pufferschicht zwischen TiO_2 und Perowskit.

3.1 Einfluss des MAI Partialdrucks in Abhängigkeit des gewählten Frontkontaktes FTO bzw. ITO

Im Folgenden wird der Einfluss des MAI Partialdrucks auf die Zusammensetzung und Qualität der Adsorbatschicht untersucht. Diese Experimente wurden von Maximilian Stöhr im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt und werden hier unter übergreifenden Aspekten vertieft diskutiert.

Alle Substrate wurden zunächst mit TiO_2 beschichtet, im DAISY-Sol mit O_2 -Plasma gereinigt und in der Coevaporationskammer gleichzeitig mit MAI und PbI_2 bedampft. Aus Vorexperimenten haben sich dabei optimale Tiegeltemperaturen von 120°C für MAI und 267°C für PbI_2 ergeben. Die Regelung des Drucks in der Kammer erfolgte über die Heizung der Kammerwand und das Schließen der Ventile. Für einen Druck von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mbar waren alle Ventile offen und die Kammerheizung ausgeschaltet. Für alle höheren Drücke wurde die Kammerwand mit 100°C geheizt. Dabei waren bei $8 \cdot 10^{-5}$ mbar alle Ventile offen, bei $5 \cdot 10^{-4}$ mbar wurde das Plattenventil geschlossen und der Bypass war offen und für $5 \cdot 10^{-3}$ mbar wurde bei geschlossenem Plattenventil die Öffnung des Bypasses auf 30% geregelt. Die Depositionsdauer betrug bei allen Proben 60 min. Nach Deposition der Adsorbatschicht wurden die Substrate aus dem DAISY-Sol ausgeschleust und charakterisiert.

¹ MAI verteilt sich wegen seines geringen Molekulargewichts in der gesamten Kammer

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Adsorbatschicht wurde von allen Proben Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Abbildung 3.1 zeigt oben die Diffraktogramme der FTO-Proben und unten die der ITO-Proben.

Die Diffraktogramme sind jeweils auf den (200)-Reflex von FTO bzw. den (222)-Reflex von ITO normiert. Darüber hinaus wurde das Diffraktogramm der FTO-Probe mit einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar mit dem (200)-Reflex von FTO kalibriert. In beiden Grafiken ist unten jeweils das Diffraktogramm des Substrates zu sehen. Der Druck steigt jeweils von unten nach oben an.

In allen Adsorbatschichten ist MAPbI_3 in seiner kubischen Modifikation zu finden. Darüber hinaus zeigen alle Proben PbI_2 . Sowohl bei FTO als auch bei ITO zeigen die Proben bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar einen geringen Anteil an MAI. Außerdem gibt es bei einigen Proben kleinere, unbekannte Reflexe.

Sowohl bei FTO als auch bei ITO ist in den Diffraktogramme ein größerer Anteil an Perowskit in der Adsorbatschicht für die beiden höheren Drücke zu erkennen. Auch das Perowskit/ PbI_2 Verhältnis steigt tendenziell mit zunehmendem Druck. Sowohl bei FTO als auch bei ITO ist im Vergleich zum Substrat bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar der größte Anteil an Perowskit zu finden. Diese Beobachtung deckt sich gut mit Ergebnissen aus der Literatur: Hsiao *et al.* [37] zeigen in einer Studie, dass bei sequentieller Deposition die Reaktivität der präreaktiven Basisschicht PbI_2 mit MAI und ihre Transformation zur gewünschten Perowskitphase stark vom MAI-Partialdruck abhängt. Bei einem niedrigen MAI-Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ torr wandelt sich die PbI_2 -Schicht damit nicht komplett um, während höhere MAI-Partialdrücke zu einer vollständigen Transformation der Basisschicht führen. Darüber hinaus haben Hsiao *et al.* bei mittlerem Druck im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ torr die beste Morphologie (in Form von großen Perowskitkristalliten) erreicht [37].

Der Vergleich von FTO zu ITO zeigt, dass in Bezug auf das Substrat sich bei ITO deutlich mehr Perowskit abscheidet als bei FTO-Substraten. Auch das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei den ITO-Substraten wesentlich größer, woraus sich ableiten lässt, dass mehr kristalline und somit im XRD detektierbare Phasen vorliegen.

Abbildung 3.2 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen von Perowskitschichten, aufgenommen mit Sekundärelektronenkontrast, die bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar aufgedampft wurden.

Ein Vergleich der REM-Querschnittsaufnahmen zeigt keinen signifikanten Dickenunterschied in der Adsorbatschicht. Beide Adsorbatschichten sind etwa 550 nm dick. Daraus lässt sich schließen, dass die Coevaporation von PbI_2 und MAI auf FTO-Substraten im Vergleich zu ITO verstärkt zur Bildung von amorphen Phasen führt, deren Bestimmung mit XRD nicht möglich ist. Darüber hinaus ist auf den REM-Aufnahmen zu sehen, dass beide Schichten dicht und etwa gleich dick sind. Die Oberflächen unterscheiden sich jedoch in der Morphologie: Die glatte Oberfläche beim FTO-Substrat deutet auf eine amorphe Schicht hin, während die raue Oberfläche von ITO auf kleine Kristallite schließen lässt.

Weitere Informationen über die Qualität der Absorberschichten konnten mit PL-Messungen gewonnen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.3 oben für die FTO-Substrate und unten für die ITO-Substrate gezeigt. Die Spektren sind alle auf den Untergrund normiert. Der oben eingebettete Graph zeigt die Lumineszenz der $2 \cdot 10^{-5}$ mbar-Proben von FTO und ITO im Vergleich.

Sowohl bei FTO als auch bei ITO nimmt die Lumineszenz mit zunehmendem Druck ab. Darüber hinaus verschiebt sich die Position des Maximums mit zunehmendem Druck tendenziell zu höheren Wellenlängen bzw. niedrigeren Energien.

Außerdem zeigt der eingebettete Graph, dass die Intensität des PL-Maximums bei FTO-Substraten wesentlich höher ist als bei ITO-Substraten. Die Intensität des PL-Maximums gibt Aufschluss über die strahlenden und nicht-strahlenden Rekombinationsmechanismen der Adsorbatschicht. Da in der PL-Messung lediglich die direkte und somit strahlende Rekombination detektiert werden kann, ist eine hohe

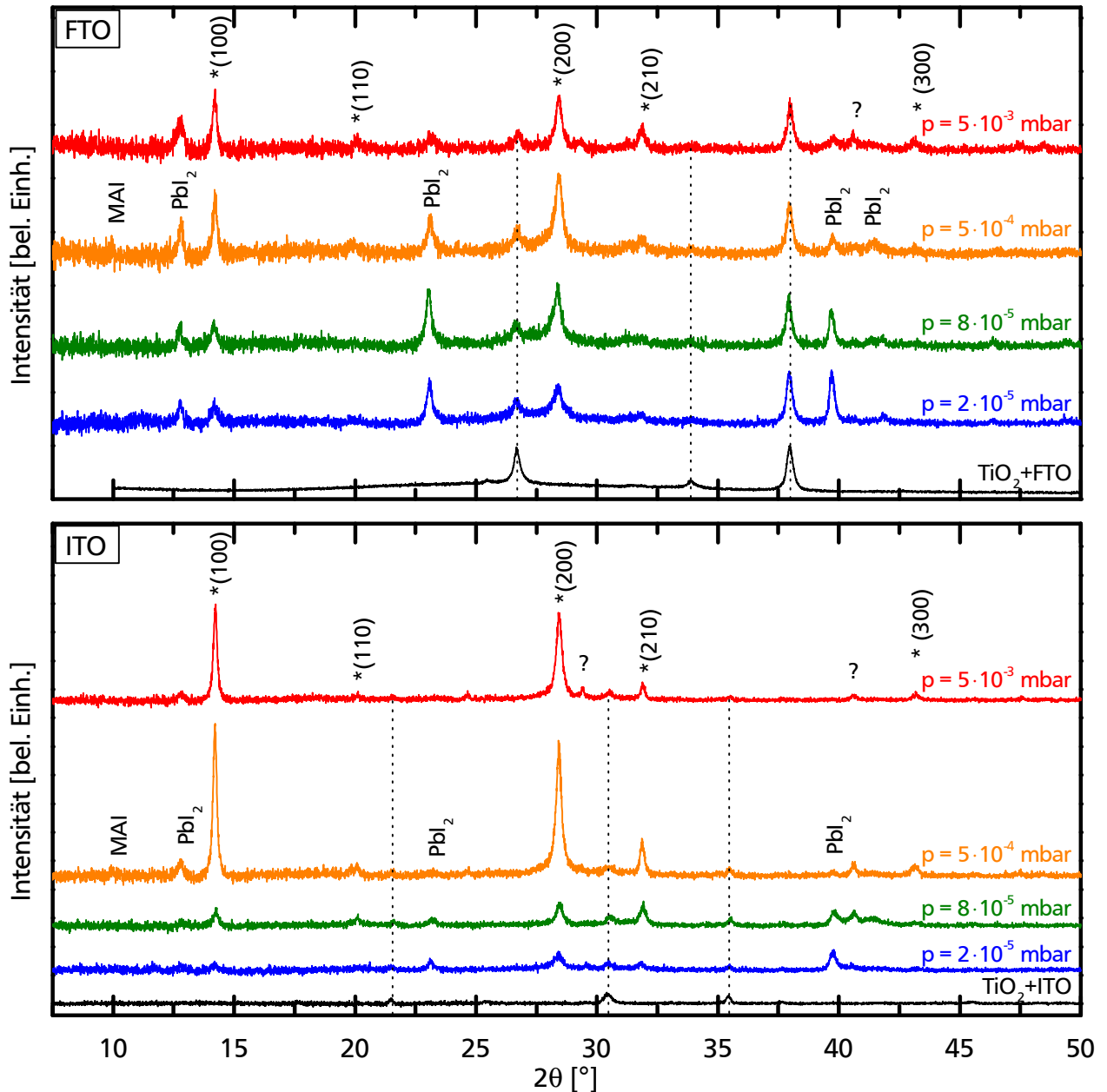


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die in der Coevaporation von PbI_2 und MAI bei verschiedenen Partialdrücken auf FTO/ TiO_2 (oben) und ITO/ TiO_2 (unten) aufgedampft wurden. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO Substrates bzw. den (222)-Reflex des ITO-Substrates normiert und das Diffraktogramm der FTO-Probe mit einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar mit dem (200)-Reflex von FTO kalibriert. Die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen des FTO/ TiO_2 - bzw. ITO/ TiO_2 -Substrates. Weiter finden sich Reflexe der kubischen Perowskitphase MAPbI_3 und PbI_2 , sowie eine unbekannte Phase in den Proben. Der Anteil an Perowskit nimmt im Vergleich zu PbI_2 mit zunehmendem Druck zu.

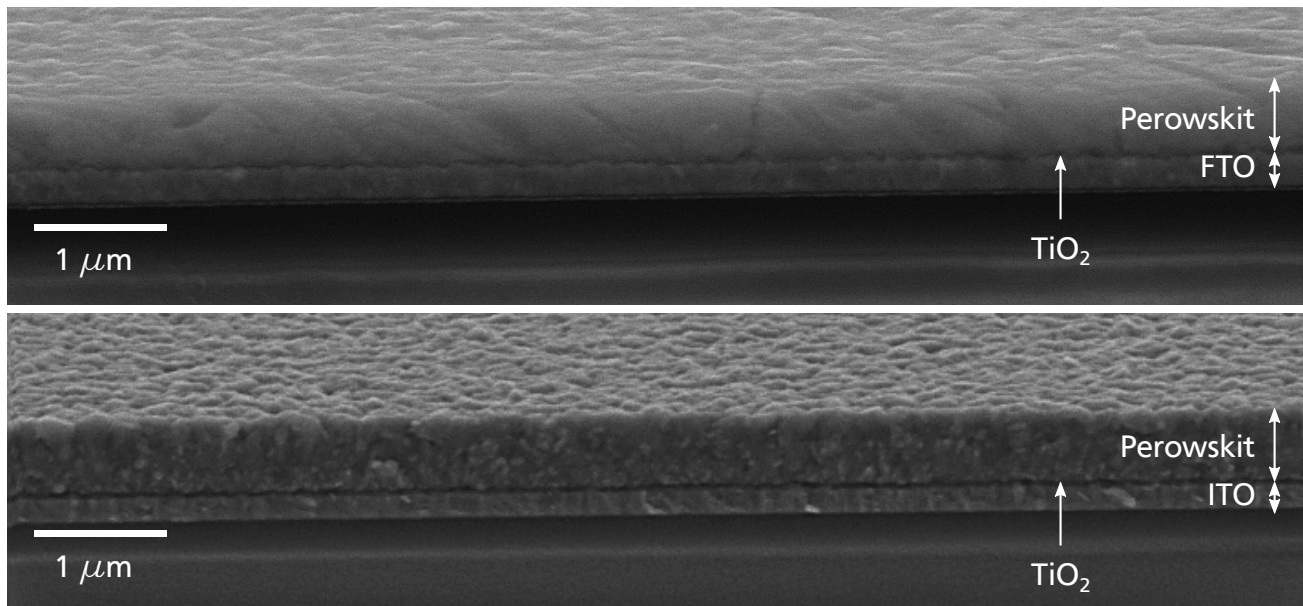


Abbildung 3.2: REM-Aufnahmen von Perowskitschichten aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI auf FTO (oben) und ITO (unten), aufgedampft bei einem Partialdruck von $5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Von unten nach oben sieht man das Glassubstrat, das TCO, die TiO_2 -Schicht und die Perowskitschicht. Die REM-Bilder wurden von Kerstin Lakus-Wollny aufgenommen.

Intensität des PL-Maximums ein Indiz für eine defektarme Schicht. Eine geringere Intensität des PL-Maximums deutet demnach auf einen höheren Anteil an nicht-strahlender Rekombination von Exzitonen hin. Ist die photoaktive Schicht allerdings auf einen Kontakt wie hier TiO_2 aufgebracht, so können bei einer phasenreinen Adsorbatschicht mit großen Kristalliten die angeregten Elektronen die Grenzfläche zum TiO_2 besser erreichen und dort über Grenzflächenrekombination in das Valenzband zurück fallen. Dadurch reduziert sich die PL-Intensität. Welcher dieser Prozesse der dominierende ist, lässt sich nur mit PL-Messungen nicht feststellen.

Die XRD-Ergebnisse zeigen für die Adsorbatschichten bei höherem Druck eine bessere Qualität (durch die höhere Phasenreinheit und dem größeren Perowskit- PbI_2 Verhältnis im Vergleich zu den niedrigeren Drücken). Diese Schichten zeigen jedoch die niedrigsten Intensitäten der PL-Maxima. Dies deutet darauf hin, dass hier der zweite Prozess dominiert, bei dem die Ladungsträger an der Grenzfläche rekombinieren. Auch der Vergleich von FTO und ITO zeigt in den Diffraktogrammen bei ITO-Substraten eine bessere Qualität der Adsorbatschicht, während die Intensität der PL-Maxima wesentlich geringer ist als bei FTO-Substraten.

Eine genauere Auswertung dieser Messergebnisse ist aufgrund der unterschiedlichen, zum Teil unbekannten Phasen in der Adsorbatschicht sowie der verschiedenen potentiellen Prozesse während der Anregung nicht möglich.

Die Phasenzusammensetzung der Adsorbatschichten, welche bei höheren Partialdrücken hergestellt wurden, zeigen tendenziell eine höhere Qualität. Daher wird im Folgenden die Verwendung dieser Schichten in Solarzellen diskutiert.

Für den Bau von Solarzellen wurden diese Proben ein weiteres Mal hergestellt, sodass die Adsorbatschichten zeitnah zu Solarzellen weiterverarbeitet und charakterisiert wurden. So konnten sie weitestgehend vor Degradation in Vakuum und an Luft geschützt werden. Alle Adsorbatschichten wurden zunächst im Rohofen bei 100°C für 30 min getempert. Dieser Schritt wird in der Literatur häufig angewendet

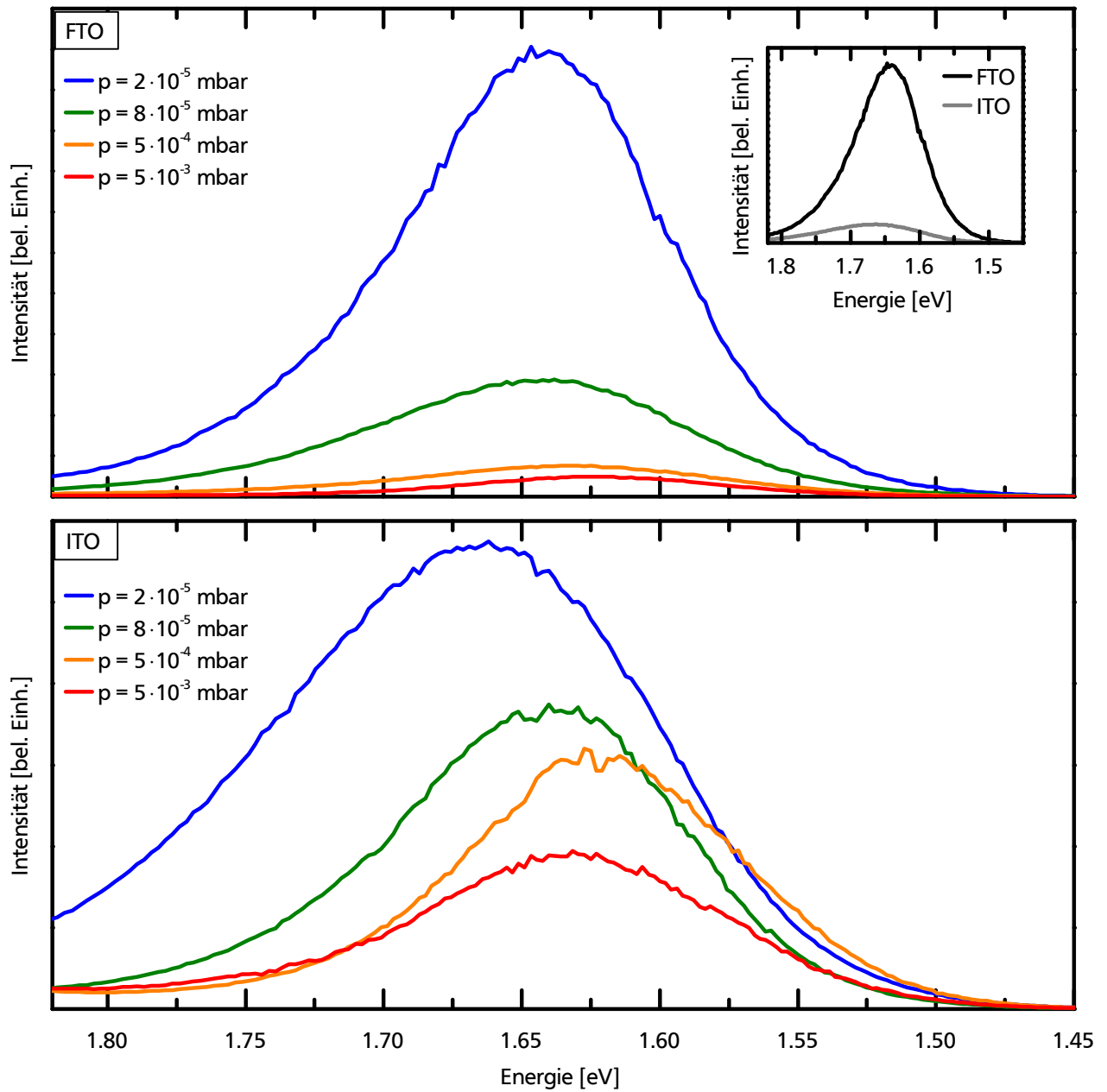


Abbildung 3.3: PL-Messungen der Adsorbatschichten aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI bei unterschiedlichen Drücken auf FTO und ITO.

Tabelle 3.1: Leistung der Solarzellen aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI bei unterschiedlichen Drücken auf FTO- und ITO-Substraten. Die Anzahl der Zellen gibt an, über wie viele Solarzellen auf dem jeweiligen Substrat gemittelt wurde.

Druck [mbar]	FTO				
	# Zellen	J_{SC} [A/m^2]	U_{OC} [V]	FF	η [%]
$2 \cdot 10^{-5}$	4	$4,76 \pm 2,40$	$0,76 \pm 0,38$	$0,19 \pm 0,19$	$0,07 \pm 0,09$
$2 \cdot 10^{-5}$	beste Zelle	7,16	0,93	0,24	0,16
$8 \cdot 10^{-5}$	4	$15,47 \pm 3,34$	$0,62 \pm 0,44$	$0,57 \pm 0,12$	$0,53 \pm 0,35$
$8 \cdot 10^{-5}$	beste Zelle	18,81	0,72	0,62	0,84
$5 \cdot 10^{-4}$	4	$12,52 \pm 3,34$	$0,84 \pm 0,08$	$0,29 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,1$
$5 \cdot 10^{-4}$	beste Zelle	15,86	0,86	0,29	0,40
$5 \cdot 10^{-3}$	4	$5,98 \pm 1,80$	$0,59 \pm 0,11$	$0,70 \pm 0,14$	$0,25 \pm 0,11$
$5 \cdot 10^{-3}$	beste Zelle	7,29	0,60	0,83	0,36

Druck [mbar]	ITO				
	# Zellen	J_{SC} [A/m^2]	U_{OC} [V]	FF	η [%]
$2 \cdot 10^{-5}$	4	$2,43 \pm 0,83$	$0,83 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
$2 \cdot 10^{-5}$	beste Zelle	2,77	0,82	0,26	0,06
$8 \cdot 10^{-5}$	4	$0,60 \pm 0,24$	$0,48 \pm 0,19$	$0,47 \pm 0,23$	$0,01 \pm 0,01$
$8 \cdot 10^{-5}$	beste Zelle	0,84	0,29	0,73	0,02
$5 \cdot 10^{-4}$	4	$2,02 \pm 1,01$	$0,71 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,01$
$5 \cdot 10^{-4}$	beste Zelle	2,59	0,72	0,21	0,04
$5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,27 \pm 0,12$	$0,48 \pm 0,20$	$0,39 \pm 0,10$	$0,01 \pm 0,01$
$5 \cdot 10^{-3}$	beste Zelle	0,39	0,68	0,30	0,01

[16, 39, 58, 91]. Anschließend wurden die Proben mit spiro-MeOTAD und Gold beschichtet, sodass auf jedem Substrat vier Solarzellen entstehen. Die Kennwerte dieser Solarzellen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Anzahl der Zellen gibt an, über wie viele Solarzellen auf einem Substrat der Mittelwert gebildet wurde. Der Fehler gibt die größte Abweichung an. Darüber hinaus sind von der Solarzelle mit der höchsten Effizienz von jedem Substrat die Kennwerte angegeben. Die Kennlinien der jeweils besten Solarzelle auf jedem Substrat sind im Anhang zu finden.

Die beste Effizienz von 0,84 % erreichte die FTO-Probe, deren Adsorbatschicht mit einem Druck von $8 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt wurde. Insgesamt ist die Effizienz allerdings bei allen Solarzellen sehr gering. Aus Tabelle 3.1 ergibt sich darüber hinaus, dass die Solarzellen auf ITO-Substraten eine deutlich geringere Effizienz zeigen als die auf FTO-Substraten. Auch die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist bei den Solarzellen auf ITO-Substraten geringer als bei FTO. Dabei ist zu beachten, dass die ITO-Substrate ebenso wie die FTO-Substrate bei der Sprühpolyolyse von TiO_2 auf 450°C geheizt wurden. Das im Vergleich zu FTO weniger temperaturbeständige ITO kann bei diesem Schritt an elektrischer Leitfähigkeit verlieren. Dadurch vergrößert sich der Serienwiderstand R_s , J_{SC} wird kleiner und die Effizienz der Solarzelle sinkt. Der durchschnittliche Füllfaktor FF schwankt zwischen 0,19 und 0,70, besonders stark jedoch bei den Solarzellen auf FTO-Substraten. Im Vergleich zu den Solarzellen auf ITO-Substraten weist der FF auf FTO-Substraten für alle Drücke die höheren Werte auf. Auch die Leerlaufspannung U_{OC} ist auf FTO-Substraten bei nahezu allen Drücken höher als auf ITO-Substraten. Ein klarer Trend in Abhängigkeit des Partialdrucks ist in den Kennwerten allerdings nicht zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Die Adsorbatschichten weisen im XRD auf FTO-Substraten im Vergleich zu den ITO-Substraten mehr amorphe Phasen auf.
- Dennoch ist die PL-Ausbeute wie auch die Effizienz bei Solarzellen auf FTO-Substraten deutlich höher als bei den Vergleichsproben auf ITO-Substraten.
- Damit ist für den hier verwendeten Aufbau das FTO-Substrat die geeignetere Basis für die Verwendung in Solarzellen.
- Allerdings ist zu beachten, dass J_{SC} , U_{OC} und Effizienz der Solarzellen auf allen Substraten sehr gering sind.

Dennoch entsprechen einige der hergestellten Perowskitschichten in ihrer Dicke, Zusammensetzung und optischen Eigenschaften denen in einer gut funktionierenden Solarzelle. Dies lässt darauf schließen, dass nicht nur die Absorberschicht für die geringen Kennwerte verantwortlich ist, sondern auch an einer anderen Stelle eine Verlustquelle liegen könnte. Patel *et al.* haben mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie herausgefunden, dass über die Coevaporation von MAI und PbI_2 aufgedampfte $MAPbI_3$ -Schichten auf FTO/ TiO_2 amorphe Regionen an der Grenzfläche zeigen. Diese amorphe Struktur machen Patel *et al.* für eine geringere Effizienz im Vergleich zu Solarzellen auf Substraten mit einer organischen ETL² verantwortlich [58]. Daher wird im nächsten Schritt der Elektronenleiter TiO_2 um eine dünne C_{60} -Schicht erweitert bzw. durch sie ersetzt.

3.2 Optimierung des Frontkontaktes mit C_{60}

Fullerene (u.a. C_{60}) werden in der Literatur häufig als organische ETL eingesetzt [58–61]. Nach Wojciechowski *et al.* ist der Elektronentransfer von Perowskit in C_{60} deutlich effektiver als in TiO_2 . Dies führt auch zu einer geringeren Hysterese in den JU -Kennlinien und einer höheren Effizienz der Perowskitsolarzellen [59, 60]. Im Folgenden werden die Kennwerte von Perowskitsolarzellen auf FTO- und ITO-Substraten mit TiO_2/C_{60} und C_{60} als ETL untersucht und miteinander verglichen. Diese Experimente wurden von Maximilian Stöhr im Rahmen seiner Masterarbeit durchgeführt.

Einfluss von C_{60} auf die Effizienz der Solarzellen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss einer dünnen C_{60} -Schicht auf die Effizienz von Solarzellen untersucht. Dazu wurden sowohl FTO- also auch ITO-Substrate mit TiO_2 beschichtet und im DAISY-Sol mit O_2 -Plasma gereinigt. Danach wurde von Dr. Chittaranjan Das eine ca. 10 nm bis 12 nm dicke C_{60} -Schicht in der Organikkammer aufgedampft. Anschließend fand in der Coevaporationskammer die Coevaporation von MAI und PbI_2 zur Deposition einer Perowskitschicht statt. Die Tiegeltemperaturen betrugen 120 °C für MAI und 267 °C für PbI_2 . Für eine Schichtdicke von etwa 300 nm wurde eine Depositionszeit von 40 min verwendet. Der Druck in der Kammer wurde mit Hilfe der Kammerheizung und der Ventile auf $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $3 \cdot 10^{-3}$ mbar reguliert. Im Anschluss fand ein Heizschritt im Rohrofen bei 100 °C für 30 min mit Luftkontakt statt. Danach wurden die Substrate in der Glovebox mit spiro-MeOTAD und Gold beschichtet. Die JU -Kennlinie der fertigen Solarzellen wurde noch am selben Tag gemessen.

Tabelle 3.2: Leistung der Solarzellen aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI auf FTO- und ITO-Substraten mit und ohne C_{60} -Schicht am Frontkontakt. Die Anzahl der Zellen gibt an, über wie viele Solarzellen auf dem jeweiligen Substrat gemittelt wurde.

Frontkontakt	# Zellen	J_{SC} [A/m^2]	U_{OC} [V]	FF	η [%]
FTO/ C_{60}	2	$201,53 \pm 13,76$	$1,05 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,04$	$7,68 \pm 0,10$
FTO/ C_{60}	beste Zelle	187,77	1,05	0,40	7,78
FTO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$	3	$192,32 \pm 14,45$	$1,050 \pm 0,004$	$0,44 \pm 0,02$	$8,95 \pm 0,68$
FTO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$	beste Zelle	195,54	1,05	0,46	9,39
ITO/ C_{60}	4	$197,47 \pm 17,34$	$0,92 \pm 0,26$	$0,38 \pm 0,06$	$6,85 \pm 0,98$
ITO/ C_{60}	beste Zelle	202,26	1,02	0,38	7,78
ITO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$	4	$75,62 \pm 14,63$	$1,02 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,09$	$1,88 \pm 0,98$
ITO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$	beste Zelle	88,21	1,02	0,32	2,86

Die Kennwerte, die sich aus der JU -Kennlinie ergeben, sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Die beste Effizienz wurde mit 9,39 % auf einem FTO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ -Substrat erreicht. Ohne TiO_2 liegt die Effizienz bei FTO- und ITO-Substraten in einem ähnlichen Bereich von etwa 6 % bis 8 %. Die Solarzellen auf ITO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ -Substraten erreichten maximal 2,86 %. Insgesamt sind η , J_{SC} und U_{OC} auf FTO-Substraten höher als auf ITO-Substraten, was wie zuvor vermutlich an der geringeren Temperaturstabilität von ITO liegt. Diese drei Kennwerte fallen auch für die Substrate ohne TiO_2 größer aus als bei den Solarzellen mit TiO_2 . Auch hier ist zu beachten, dass die Substrate zuvor auf die zum Tempern von TiO_2 notwendige hohe Temperatur von etwa 450 °C gebracht wurden. Dies kann nicht nur bei ITO, sondern in geringerem Maß auch bei FTO Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials und somit auf R_s , J_{SC} und η der Solarzellen haben.

Im Vergleich zu den vorherigen Solarzellen ohne C_{60} -Schicht fällt auf, dass J_{SC} , U_{OC} und die Effizienz mit C_{60} deutlich höhere Werte erzielen. Die C_{60} -Schicht wirkt sich auf alle drei Kennwerte positiv aus. Dies legt den Schluss nahe, dass entweder der elektrische Kontakt zwischen TiO_2 und Perowskit eine Verlustquelle darstellt oder die Qualität der Perowskitschicht auf C_{60} besser ist als auf TiO_2 . Patel *et al.* haben anhand von TEM-Aufnahmen festgestellt, dass MAPbI_3 auf TiO_2 an der Grenzfläche amorph aufwächst und erst mit zunehmender Dicke kristalline Struktur annimmt, was vermutlich an der hohen Gitterfehlانpassung zwischen beiden Materialien liegt [58]. Bei der Verwendung von Fullerenen (PCBM in ihrem Fall) als ETL finden Patel *et al.* keine amorphen Phasen und stellen im Vergleich zu TiO_2 als ETL eine geringere Hysterese in der Kennlinie der Solarzellen fest.

Die JU -Kennlinien der jeweils besten Solarzelle auf jedem Substrat sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Zum Vergleich ist auch der Verlauf der idealen Kennlinie gezeigt.

Mit Ausnahme der Kennlinie der Solarzelle auf einen ITO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ -Substrat zeigen alle Zellen eine relativ hohe J_{SC} . U_{OC} fällt im Vergleich zur idealen Kennlinie niedrig aus. Da der maximal mögliche Wert von U_{OC} durch die Position der aufgespaltenen Fermilevel in der Solarzelle bestimmt wird, lässt dies auf eine ungünstige Bandanpassung schließen. Die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen in der Perowskitsolarzelle werden in Kapitel 5 diskutiert. Darüber hinaus fällt auf, dass mit Ausnahme der Solarzelle auf FTO/ $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ alle Kennlinien eine s-Form aufweisen. Dieses Phänomen wird in der Literatur häufig diskutiert und verstärkte Rekombination sowie ungünstige Anpassung an den Grenzflächen zu den Kontakten der Solarzelle als Ursache genannt [92, 93]. Der flache Abfall der JU -Kennlinie

² Patel *et al.* haben PCBM verwendet

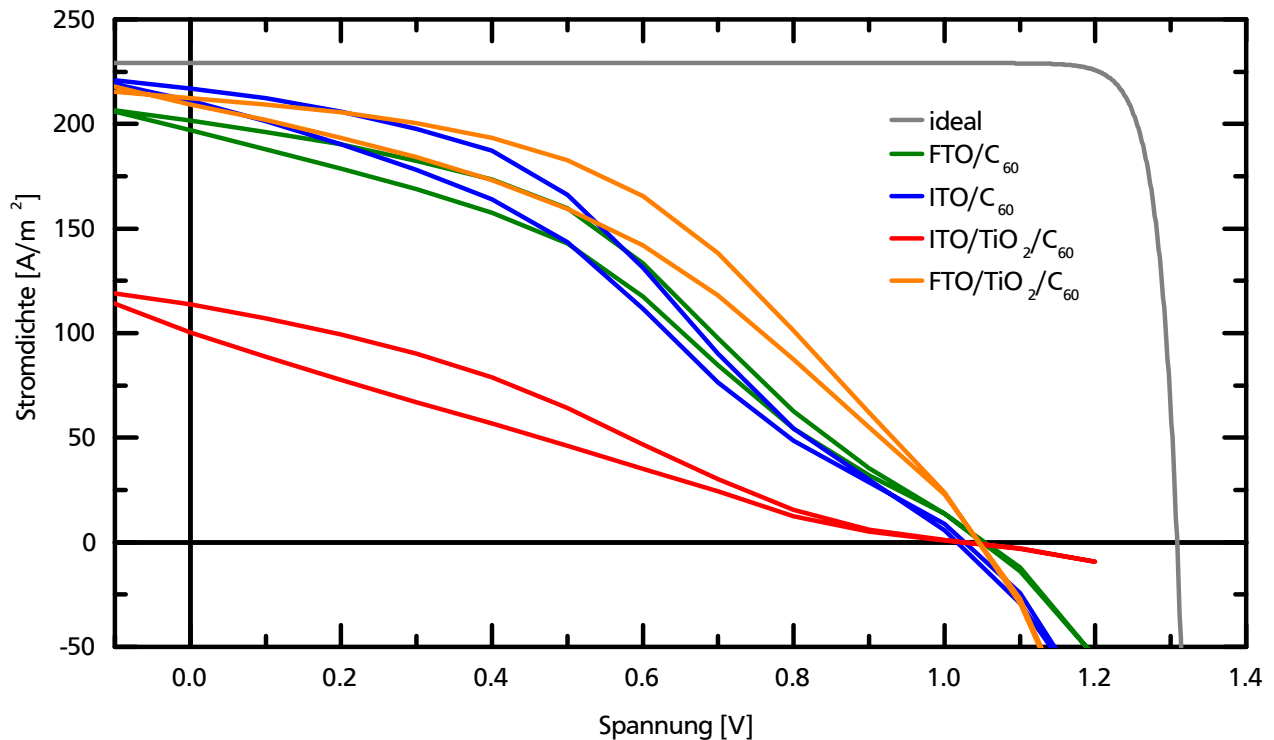


Abbildung 3.4: *JU*-Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und PbI_2 auf verschiedenen Substraten mit und ohne C_{60} hergestellt wurden.

mit zunehmender Spannung lässt auf eine zu dicke Schicht in der Solarzelle schließen. Hier ist eine Optimierung der Schichtdicken notwendig, um die Steigung zu erhöhen.

Diese Ergebnisse decken sich auch mit der geringen PL-Ausbeute. Diese ist vermutlich auf die verstärkte Rekombination an der Perowskit/ TiO_2 -Grenzfläche zurückzuführen und gibt daher wenig Auskunft über die Qualität der Adsorbatschicht selbst.

„Champion“-Solarzelle

Die Solarzellen mit der höchsten Effizienz wurden auf einem FTO/TiO_2 -Substrat mit einer dünnen C_{60} -Schicht hergestellt. Der Unterschied zu den oben vorgestellten Solarzellen liegt im Wesentlichen in der C_{60} -Schicht: Die „Champion“-Solarzelle wurde mit einer anderen C_{60} -Tiegelfüllung hergestellt, sodass geringe Variationen z.B. in der Dicke oder im Alter des Materials vorkommen können. Diese werden im Abschnitt 4.1 genauer diskutiert. Die Ergebnisse aus der Messung der *JU*-Kennlinien sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Alle drei Solarzellen haben eine Effizienz von über 9 % und einen höheren FF als die oben vorgestellten Zellen. Die zugehörigen Kennlinien sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Für Zelle 1, die mit 10,79 % die höchste Effizienz aufweist, ist auch der Punkt maximaler Leistung mpp aufgetragen. Die Leistungsdichte von Zelle 1 am mpp beträgt $107,9 \text{ W/m}^2$.

Tabelle 3.3: Leistung der „Champion“-Solarzellen hergestellt auf einem FTO/TiO₂/C₆₀-Substrat.

Zelle	J_{SC} [A/m ²]	U_{OC} [V]	FF	η [%]
1	180,45	1,04	0,58	10,79
2	183,04	1,05	0,50	9,52
3	172,79	1,04	0,53	9,46

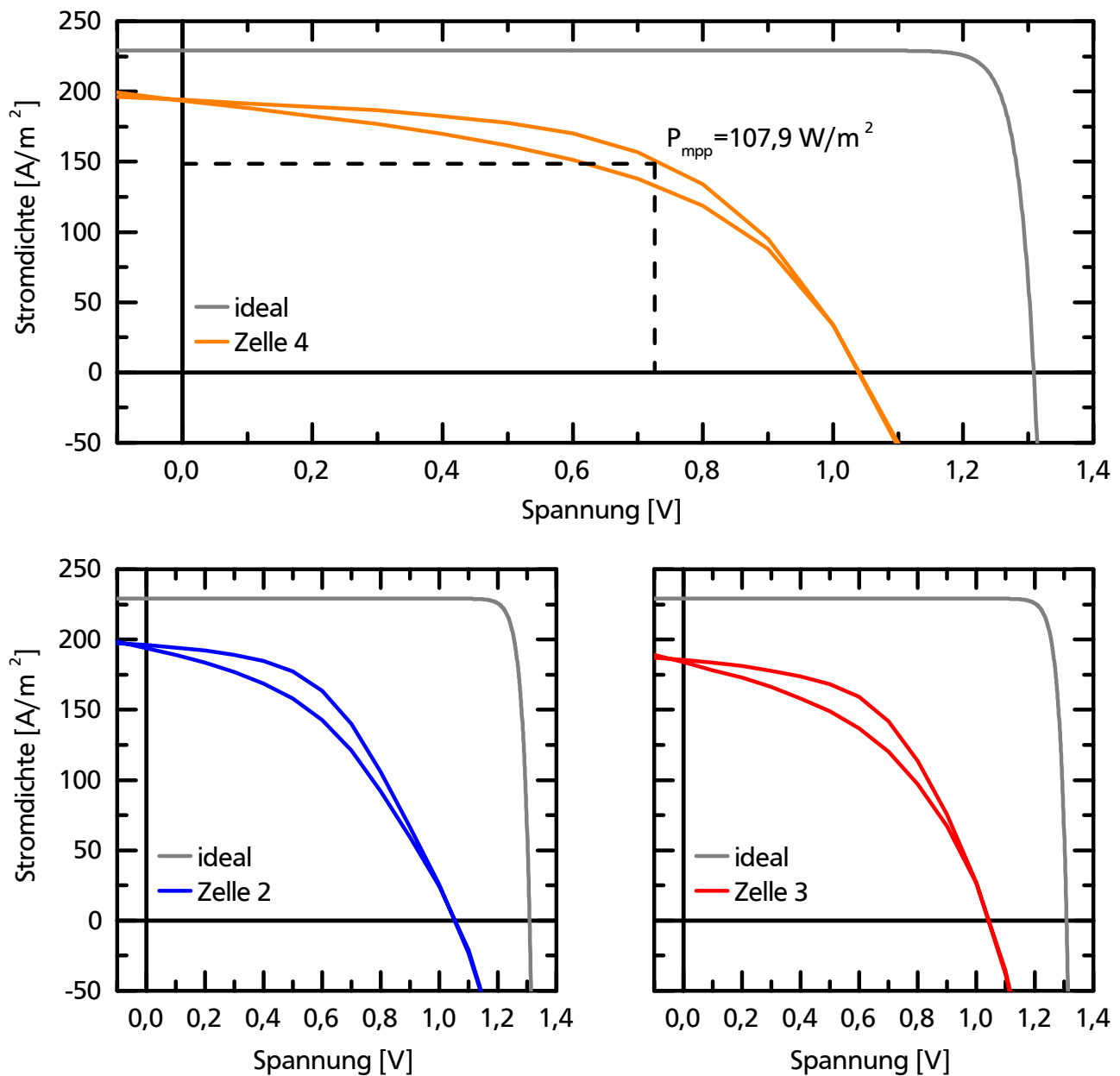


Abbildung 3.5: JU -Kennlinien der Solarzellen mit der höchsten Effizienz, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und PbI₂ auf FTO/TiO₂/C₆₀ hergestellt wurde.

3.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der Effizienzentwicklung wurden die Perowskitschichten über Coevaporation von PbI_2 und MAI hergestellt. Dabei wurde zunächst der Partialdruck der Ausgangsmaterialien variiert, wobei sich dies insbesondere auf den Partialdruck von MAI auswirkt. Es zeigte sich, dass eine höhere Verfügbarkeit von MAI (und auch PbI_2) die Bildung von MAPbI_3 begünstigt. Darüber hinaus hat der Vergleich von FTO und ITO als Substrat ergeben, dass auf FTO verstärkt amorphe Phasen gebildet werden. Solarzellen auf FTO/ TiO_2 - und ITO/ TiO_2 -Substraten haben in der JU -Messung niedrigere Kennwerte ergeben, wobei auf FTO/ TiO_2 -Substraten dennoch eine höhere Effizienz erreicht wurde als auf ITO-Substraten. Aus den PL-Messungen lässt sich schließen, dass die Zusammensetzung und Morphologie der Adsorbatschicht einen großen Einfluss auf die Bandlücke und somit auch auf die Effizienz der Solarzelle hat. Daher liegt im folgenden Kapitel der Fokus auf der Perowskitschicht. Der Einfluss verschiedener Faktoren auf Zusammensetzung und Qualität der Schicht wird mit Hilfe von XRD, REM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht.

Der Einsatz von C_{60} als ETL hat die Effizienz um ein Vielfaches vergrößert. Die beste Solarzelle hat hier eine Effizienz von 10,79 % ergeben. Die JU -Kennlinien zeigen, dass eine Optimierung der Schichtdicken in der Solarzelle den FF deutlich verbessern könnte. Die im Vergleich zur idealen Solarzelle noch relativ geringe U_{OC} lässt auf eine ungünstige Bandanpassung an den Grenzflächen innerhalb der Solarzelle schließen. In Kapitel 5 wird die elektronische Struktur der Grenzflächen zwischen der Perowskitschicht und den angrenzenden Schichten TiO_2 und spiro-MeOTAD untersucht.



4 Wachstum von Perowskitschichten

Die Qualität der Absorberschicht hat einen großen Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle und anderer optoelektronischer Bauteile. Verunreinigungen, Korngrenzen und Defekte sind Rekombinationszentren, die sich auf den Ladungsträgertransport innerhalb der Schicht auswirken und somit eine wichtige Ursache für Verluste darstellen. Bei der Deposition von Perowskit im Vakuum spielen verschiedene Parameter eine große Rolle und bestimmen wesentlich die Eigenschaften der Perowskitschicht. Einige wichtige Parameter, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sind

- Hintergrunddruck,
- Substrattemperatur während der Abscheidung,
- Depositionsrate der Materialien,
- Depositionszeit,
- Depositionsart (sequentielle Deposition und Coevaporation von Bleisalz und MAI),
- Wahl der Materialien für die Perowskitschicht (in dieser Arbeit wurde für die Bleisalze PbCl_2 und PbI_2 verwendet),
- Material des Frontkontaktes.

Diese Parameter stehen in starker Abhängigkeit voneinander und in Wechselwirkung miteinander. Die folgende Darstellung der Ergebnisse aus der experimentellen Arbeit stellt eine sequentielle Reduktion des Parameterraums dar und soll helfen, ein grundlegendes Verständnis der verschiedenen Einflüsse der Parameter auf die Perowskitschicht zu vermitteln.

Dazu wird im ersten Schritt die sequentielle Deposition betrachtet. In dieser Arbeit wird dabei hauptsächlich mit PbCl_2 als präreaktive Basisschicht für die spätere Umwandlung mit MAI gearbeitet. Ein Vergleich zu PbI_2 wird am Ende des Abschnitts gezeigt. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Umwandlungsprozess von PbCl_2 mit MAI zum Perowskit. Nach einer kurzen Vorstellung der Basisschicht wird zunächst auf den Einfluss der MAI-Depositionsrate (durch Variation des an die Quelle angelegten Stroms und daraus folgende Temperaturänderung) und der Substrattemperatur während der Reaktion von MAI mit der PbCl_2 -Basisschicht eingegangen und im Anschluss der Einfluss der Depositionsdauer von MAI kurz diskutiert. Dabei wird auf die Herausforderungen eingegangen, die mit der Komplexität des Systems einhergehen. Die bei der Perowskitbildung relevanten Prozesse und chemischen Reaktionen werden anhand einer druckabhängigen Substrattemperaturvariation untersucht, die bereits im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht wurde [73]. Dieser erste Abschnitt dient hauptsächlich dem Verständnis der Perowskitschicht, ihrer Herstellung über Vakuumdeposition sowie der Einflussparameter.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Perowskitbildung via Coevaporation von PbCl_2 und MAI genauer betrachtet. Hierbei wird ebenfalls eine druckabhängige Substrattemperaturvariation vorgestellt und im Vergleich zur sequentiellen Deposition diskutiert.

4.1 Herausforderungen bei der Vakuumdeposition von Perowskitschichten

In diesem Abschnitt werden die Herausforderungen diskutiert, die während der Experimente zur Untersuchung der Einflussparameter aufgetreten sind. Neben der Vielzahl an Parametern, die systematisch variiert oder deren Einfluss sich im Laufe der Zeit herauskristallisiert hat, gibt es eine ganze Reihe weiterer (auch unbekannter) Parameter, die mit großer Wahrscheinlichkeit Auswirkungen auf die Perowskitbildung haben. Dazu gehören z.B. die Abstände zwischen Quelle und Substrat sowie die Art der Quelle, Art des Betriebs der Quelle (konstanter Strom, konstante Temperatur, konstanter Druck) und Größe der verwendeten Tiegel. Alle diese Parameter unterscheiden sich bereits in den genutzten Depositionskammern. Daraus folgen wiederum unterschiedliche Einstellungen der Depositionsparameter. Auch das Alter des Materials, bevor es ins Vakuumsystem eingebracht wird sowie die Zeit und Anzahl der Depositionszyklen, die es im Tiegel überdauert, sind maßgebend. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Zeit, welche die fertigen Perowskitschichten im Vakuum verbleiben. Auch lichtinduzierte Degradation von Perowskit wird in der Literatur diskutiert [71, 94]. Im Fall sequentieller Deposition ist als Einflussparameter auch die Dicke und Morphologie der präreaktiven Basisschicht zu berücksichtigen. Darüber hinaus gibt es denkbare Einflussfaktoren, deren Auswirkungen noch weitestgehend unbekannt sind und im Rahmen dieser Arbeit nicht erfasst werden konnten. Dazu gehören unter anderem mögliche Verunreinigungen in der Depositionskammer, auf dem Substrat und in der Quelle. Auch die Zeit, die zwischen den verschiedenen durchgeführten Prozessen liegt sowie die Luftfeuchtigkeit und der Luftdruck, dem die Proben außerhalb des Vakuumsystems ausgesetzt sind, haben Auswirkungen auf die Perowskitschicht und ihre Zersetzung. Im Speziellen zeigt sich der starke Einfluss bekannter und unbekannter Parameter in Proben, die in gleicher Weise mehrfach hergestellt und charakterisiert wurden. Insbesondere in XRD Messungen zeigen sich hier deutliche Unterschiede. Im späteren Verlauf der Praxisphase wurde für XRD Messungen statt eines offenen Halters ein luftdichter Probenhalter verwendet, der in der Glovebox unter Argon-Atmosphäre geschlossen wurde. Auf diese Weise können bis zur und während der Messung Umwelteinflüsse wie z.B. Luftfeuchtigkeit minimiert werden. Doch auch unter diesen Umständen liefern unter gleichen Depositionsbedingungen aufgebraachte Adsorptionsschichten unterschiedliche Ergebnisse.

Abbildung 4.1 zeigt Diffraktogramme von vier verschiedenen Adsorbatschichten aus der sequentiellen Deposition, die mit gleichen Depositionsparametern sowohl für die PbCl_2 -Abscheidung als auch für die Umwandlung mit MAI hergestellt wurden. Bei allen Diffraktogrammen wurde der Untergrund abgezogen, der hauptsächlich aus der Nutzung des luftdichten XRD-Halters resultiert. Für PbCl_2 wurden Standardparameter verwendet. MAI wurde hier bei einer Substrattemperatur von 60°C mit einer Tiegeltemperatur von 130°C bei einem Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar verdampft.

Die Substrat-Reflexe sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Darüber hinaus zeigen alle Proben nicht reagiertes PbCl_2 und das Mischsalz PbICl . Die Adsorbatschichten der Proben 1, 2 und 3 beinhalten darüber hinaus einen Anteil an PbI_2 und bei Probe 1 ist zusätzlich die kubische Perowskitphase MAPbCl_3 zu finden. Die Adsorbatschicht in Probe 4 beinhaltet weder Perowskit noch PbI_2 . Die Proben wurden an verschiedenen Tagen hergestellt und entstammen zum größten Teil unterschiedlichen TiO_2 -Chargen (d.h. dass sie auch an verschiedenen Tagen mit TiO_2 beschichtet wurden). Die Adsorbatschichten zeigen Unterschiede in der Zusammensetzung, trotz dass für alle Proben dieselben Depositionsparameter verwendet wurden. Daraus lässt sich schließen, dass es Parameter außerhalb des Depositionsprozesses gibt, die einen großen Einfluss auf Perowskitbildung oder -zersetzung haben.

Ferner gibt es wenige Reflexe in einzelnen Diffraktogrammen, die bisher nicht definitiv einer bestimmten Phase zugeordnet werden konnten. Sie werden im Folgenden als unbekannte Phase bezeichnet und stellen vermutlich lediglich weitere Nebenphasen dar, die aus den Edukten PbCl_2 und MAI entstehen können.

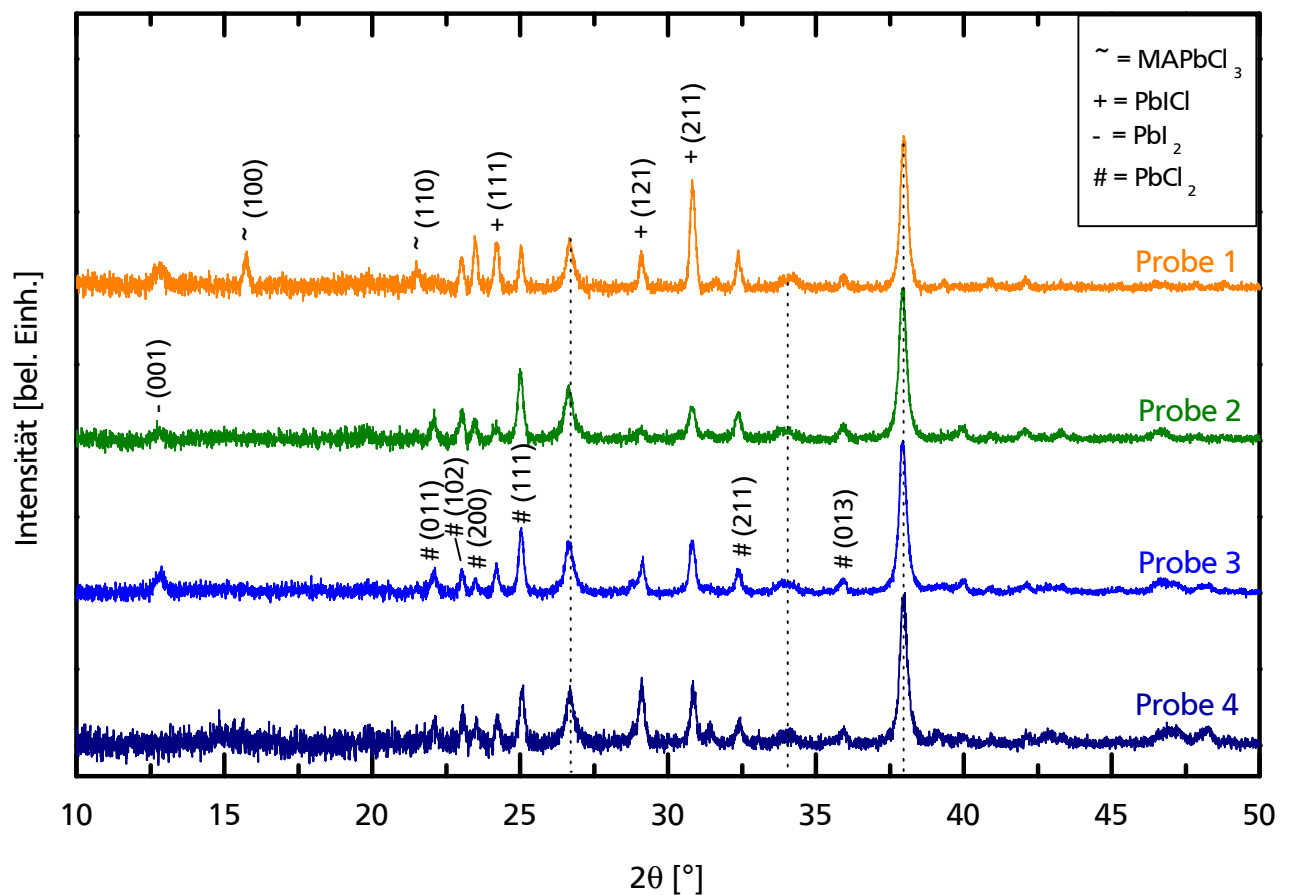


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die im Zweistufenprozess in der Coevaporationskammer mit MAI mit einer Substrattemperatur von 60 °C und einer MAI Tiegeltemperatur von 130 °C bei einem Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar umgewandelt wurden. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO-Substrates normiert und der Untergrund abgezogen. Die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen des FTO/TiO₂-Substrates. Weiter finden sich Reflexe der kubischen Perowskitphase MAPbCl₃, des Mischsalzes PbI₂, PbI₂ sowie PbCl₂ in den Proben.

Ferner soll hier noch einmal kurz auf PbI_2 im XRD eingegangen werden. Bei dieser Phase konnte nur eine Reflektion bei niedrigen Winkeln identifiziert werden. Obwohl die Position gut mit Messungen von PbI_2 von anderen Gruppen [28, 36, 95] als auch mit einer PbI_2 -Referenzmessung aus der Masterarbeit von Christian Hoyer¹ übereinstimmt, konnte von Oliver Clemens bei den Proben, die in Kapitel 4.2.2 vorgestellt werden, kein passendes Texturmodell gefunden werden, das eine präzise Quantifizierung dieser Phase ermöglicht. In dieser Arbeit wird daher angenommen, dass es sich um einen PbI_2 -Reflex handelt und diese Phase nur qualitativ diskutiert.

4.2 Sequentielle Deposition

Die sequentielle Deposition oder Zweistufenprozess von Perowskitschichten findet in zwei Schritten statt: Im ersten Schritt wird ein Bleisalz, hier PbCl_2 oder PbI_2 , als präreaktive Basisschicht auf das Substrat aufgebracht. Im zweiten Schritt findet die Umwandlung des Bleisalzes in Perowskit statt. Dazu wird MAI verdampft, das in die Basisschicht eindringt und über verschiedene Reaktionsschritte zusammen mit dem Bleisalz den Perowskit bildet. Dabei können auch Nebenphasen entstehen.

4.2.1 PbCl_2 - und PbI_2 -Basisschichten

Der erste Schritt beim Zweistufenprozess ist die Deposition der präaktiven Basisschicht. Sie wurde standardmäßig auf ein FTO/TiO_2 -Substrat aufgebracht. Für diesen Prozess wurden zwei verschiedene Basisschichten verwendet:

- PbCl_2 -Schichten, die mit PVD aufgedampft wurden.

Die Experimente zum Einfluss von Depositionsrate, Substrattemperatur und Depositionsdauer von MAI wurden mit PbCl_2 -Basisschichten durchgeführt, die z.T. in der Organikkammer und z.T. in der PVD-Kammer hergestellt wurden. In beiden Fällen fand vor der PbCl_2 -Deposition ein O_2 -Plasma Reinigungsschritt statt. Das Substrat wurde während der Deposition nicht geheizt. In der Organikkammer lag die Quelltemperatur bei etwa 373°C , was einem angelegten Strom von $0,71\text{ A}$ entspricht. Die Depositionsdauer betrug 12 min und der Druck in der Kammer lag während der Abscheidung bei etwa $5,9 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$. In der PVD-Kammer wurde abhängig vom Füllstand des Tiegels eine Quelltemperatur von 328°C bis 335°C vorgegeben, sodass sich eine Depositionsrate von etwa $1,5\text{ Å/s}$ bis 2 Å/s ergab. Die Depositionsdauer betrug $12,5\text{ min}$.

- PbI_2 -Schichten, die von Michael Wußler nasschemisch aufgebracht wurden.

Beide Basisschichten wurden im REM mit Sekundärelektronenkontrast analysiert. Die PbCl_2 -Basisschicht (siehe Abb. 4.2 links) ist eine dichte Schicht, die aus PbCl_2 -Körnern mit einem Durchmesser von etwa 100 nm bis 200 nm besteht. Ein Großteil der Experimente zur sequentiellen Deposition in dieser Arbeit wurde mit PbCl_2 -Basisschichten durchgeführt. Die REM-Aufnahme von PbI_2 (siehe Abb. 4.2 rechts) zeigt eine gleichmäßige und ebene Schicht mit einigen Löchern, die einen Durchmesser von bis zu 140 nm haben.

4.2.2 PbCl_2 als Basisschicht

Die Bildung von Perowskit aus PbCl_2 und MAI und die Rolle von Chlor auf die Qualität der Absorberschicht in der Solarzelle wird in der Literatur intensiv diskutiert [28, 96, 97]. Bei der Reaktion von

¹ ehemals Arbeitsgruppe Oberflächenforschung

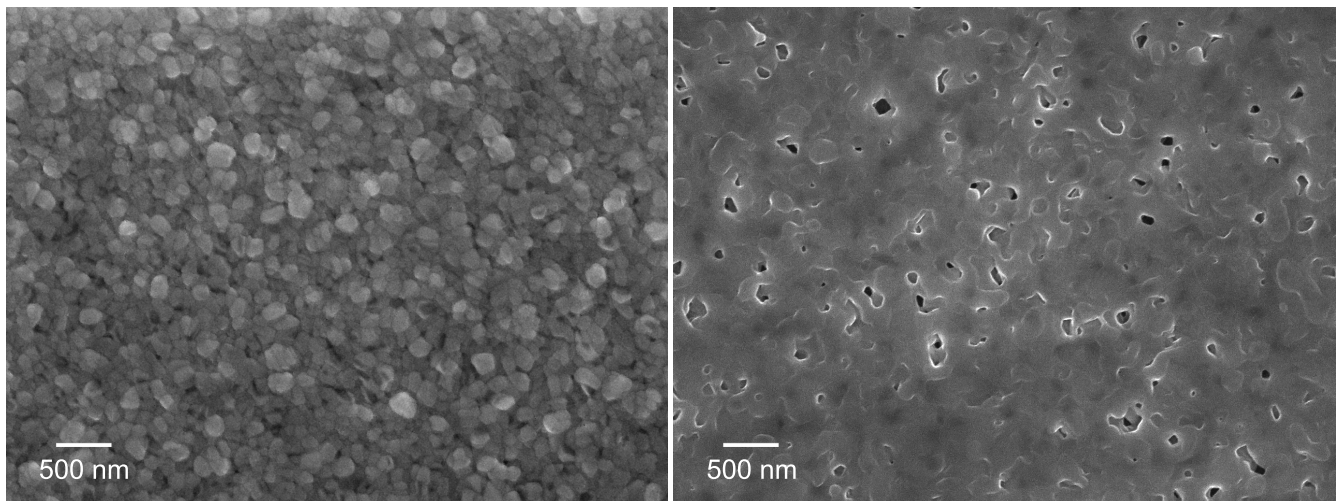


Abbildung 4.2: REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast der Basisschicht beim Zweistufenprozess. Das linke Bild zeigt aufgedampftes PbCl_2 . Rechts ist eine nasschemisch aufgebrachte PbI_2 -Schicht zu sehen.

PbCl_2 und MAI entsteht ein gemischter Perowskit der Form $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, wobei x sehr klein bis nicht messbar ist. Der Anteil an Chlor in der Perowskitschicht wird dabei kontrovers diskutiert [13, 98, 99]. $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ hat eine hohe Ladungsträgermobilität und eine große Exzitonen-Diffusionslänge [12, 14]. Unter Anderem verlangsamt es den Prozess der Kristallisation, was zu einer höher orientierten Perowskitschicht führt [28, 30]. Darüber hinaus hat sich der gemischte Perowskit in der Literatur als gut geeignet für planare Zellstrukturen gezeigt [16].

Einfluss von Depositionsrate, Substrattemperatur und Depositionsdauer

Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Substrattemperatur während der MAI Deposition auf die Komposition der resultierenden Adsorbatschicht untersucht. Dazu wurden in der Organikkammer und in der PVD-Kammer PbCl_2 -Substrate hergestellt und in der Organikkammer bei verschiedenen Substrattemperaturen zwischen 35 °C und 65 °C für 2 Stunden mit MAI umgewandelt. Der an die MAI-Quelle angelegte Strom betrug 0,4 A². Im Anschluss wurde die Zusammensetzung der Adsorbatschicht mit Hilfe von XRD analysiert und bei einigen Proben die Morphologie im REM mit Sekundärelektronenkontrast untersucht. Zum Vergleich wurden XRD-Referenzmessungen von einem Glas/FTO/ TiO_2 -Substrat und einer zusätzlich mit PbCl_2 beschichteten Probe durchgeführt.

Abbildung 4.3 zeigt die Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Adsorbatschichten sowie der Referenzmessungen. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO-Substrates normiert und im Fall von Probe B auch mit diesem Reflex kalibriert.

Das Substrat ist in schwarz und die PbCl_2 -Schicht in grau dargestellt. Alle mit MAI umgewandelten Proben zeigen Reflexe des FTO/ TiO_2 -Substrates, die in der Abbildung mit gestrichelten Linien markiert sind. In der 65 °C-Probe (rot) ist bei 12,8° deutlich der PbI_2 -Reflex zu sehen. Ferner ist mit sehr geringer Intensität bei 14,2° der (100)-Reflex der kubischen Perowskitphase MAPbI_3 zu sehen. Auch in den Proben mittlerer Temperatur, 40 °C (blau) bis 60 °C (gelb) liegt die PbI_2 -Phase vor. Darüber hinaus zeigen alle Proben von 35 °C (dunkelblau) bis 60 °C alle relevanten Reflexe der kubischen MAPbI_3 -Phase (in Abb. 4.3 indiziert). Die beiden kalten Proben (35 °C und 45 °C) zeigen zusätzlich Anteile der

² entspricht etwa einer Temperatur von etwa 190 °C

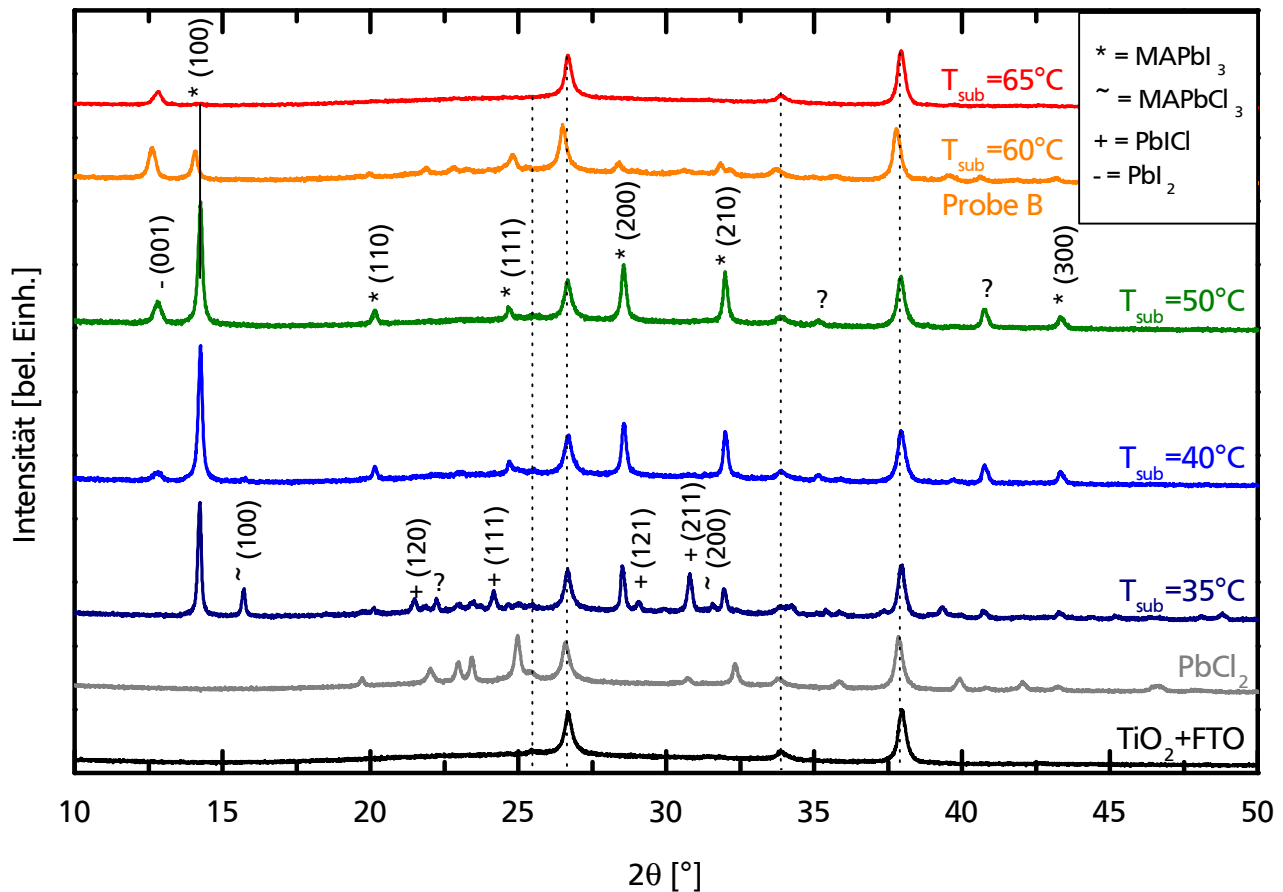


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die im Zweistufenprozess in der Organikkammer mit MAI mit einer Substrattemperaturvariation zwischen 35 °C und 65 °C umgewandelt wurden. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO-Substrates normiert und im Fall von Probe B auch mit diesem Reflex kalibriert. Die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen des FTO/TiO₂-Substrates. Weiter finden sich Reflexe der beiden kubischen Perowskitphasen MAPbI₃ und MAPbCl₃, des Mischsalzes PbI₂ und PbI₂ in den Proben. Der Anteil an Perowskitphasen nimmt mit zunehmender Substrattemperatur ab, während der PbI₂-Reflex immer deutlicher hervortritt.

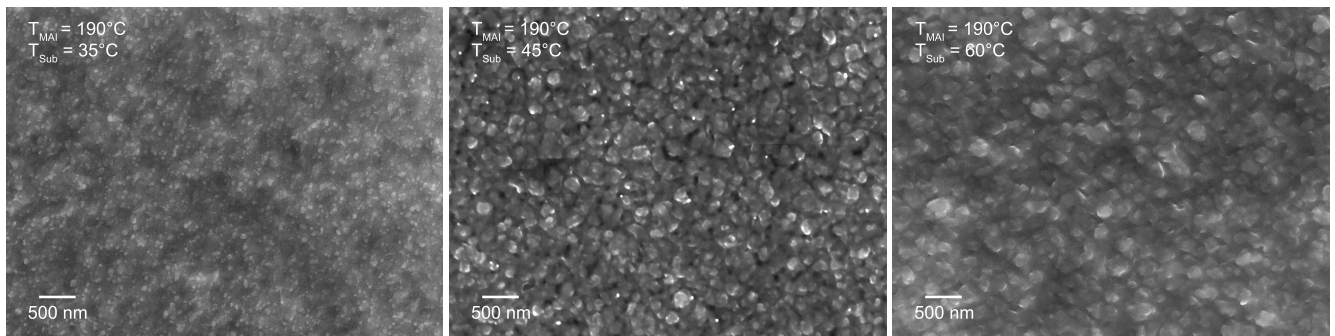


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast von Perowskitschichten aus der sequentiellen Deposition mit einer MAI-Tiegeltemperatur von etwa 190 °C und Variation der Substrattemperatur während der MAI Infiltration. Links: Die Substrattemperatur beträgt 35 °C. Mitte: Die Substrattemperatur beträgt 45 °C. Rechts: Die Substrattemperatur beträgt 60 °C. Mit zunehmender Substrattemperatur nimmt die Korngröße der resultierenden Perowskitschicht zu.

kubischen MAPbCl_3 -Phase. In der 35 °C-Probe tritt außerdem die Mischsalzphase PbICl auf (ebenfalls in der Abbildung indiziert). Auf die Bildung der Nebenphasen und den Entstehungsprozess des Perowskiten aus MAI und PbCl_2 wird im späteren Verlauf dieses Kapitels im Detail eingegangen.

Es fällt auf, dass das Verhältnis des MAPbI_3 -Hauptreflexes zum PbI_2 -Reflex sich mit zunehmender Substrattemperatur zu Gunsten von PbI_2 verschiebt. Bei abnehmender Temperatur wächst hingegen der MAPbCl_3 -Hauptreflex. Daraus folgt, dass für eine möglichst PbI_2 -freie Perowskitschicht niedrigere Substrattemperaturen vorteilhaft sind. Ein phasenreiner Perowskit konnte nicht erreicht werden, bei zu niedrigen Temperaturen treten stattdessen Nebenphasen (PbICl und der chlorhaltige Perowskit MAPbCl_3) auf. Allgemein lässt sich aus den XRD-Daten schließen, dass niedrigere Temperaturen die Perowskitbildung begünstigen.

Einer der hier verwendeten Datensätze (die 60 °C-Probe) ist von einer leichten Parameterabweichung im Vergleich zu den restlichen Datensätzen betroffen: Bei dieser Probe wurde die MAI-Quelle während der Deposition leer. Daher wurde diese Probe vermutlich etwas kürzer mit MAI bedampft, wodurch weniger PbCl_2 aus der Basisschicht umgewandelt werden konnte. Die Einflüsse der Depositionsdauer werden im Folgenden noch detaillierter diskutiert.

Eine weitere Eigenschaft, die eine gute Absorberschicht mitbringen sollte, ist eine möglichst große Korngröße. Dadurch gibt es weniger Korngrenzen, an denen Rekombination von Ladungsträgern stattfinden kann und die Verluste innerhalb der Solarzelle werden reduziert. Abbildung 4.4 zeigt REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast von drei Perowskitschichten, die bei einer Substrattemperatur von 35 °C (links), 45 °C (Mitte) und 60 °C (rechts) in der sequentiellen Deposition mit MAI umgewandelt wurden. Bereits ein Temperaturunterschied von 10 °C hat einen beträchtlichen Einfluss auf die Korngröße der resultierenden Adsorbatschicht: Bei der 45 °C-Probe beträgt die Korngröße etwa 100 nm bis 200 nm, während bei der 35 °C-Probe die Körner nur etwa 40 nm bis 60 nm groß sind. Bei der 60 °C-Probe erhöht sich die Korngröße nur noch wenig, sie beträgt hier etwa 200 nm bis 250 nm.

Aus diesem Grund wurde die Untersuchung des Einflusses der Depositionsrate von MAI auf die Komposition der Adsorbatschicht bei der Umwandlung von PbCl_2 zu Perowskit weitestgehend bei einer Substrattemperatur von etwa 60 °C durchgeführt.

Die $\text{FTO/TiO}_2\text{PbCl}_2$ -Substrate wurden dazu in der Organikkammer jeweils für etwa 2 Stunden dem verdampfenden MAI ausgesetzt. Dabei wurde die Tiegeltemperatur von MAI zwischen etwa 180 °C bis 200 °C variiert. Die MAI-Rate konnte in der Organikkammer nicht gemessen werden, da dort keine

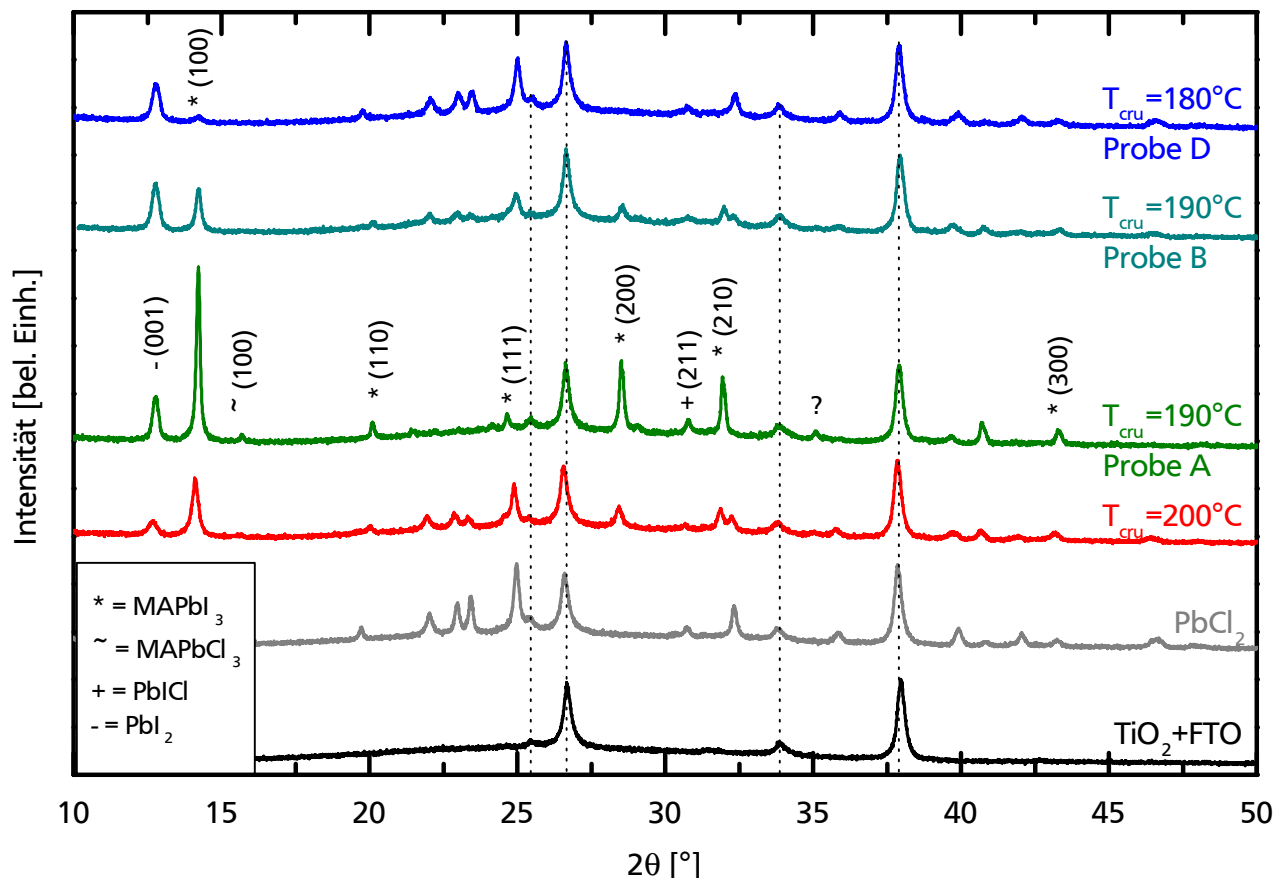


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme verschiedener Perowskitschichten, die im UHV mit sequentieller Deposition bei verschiedenen MAI Tiegeltemperaturen hergestellt wurden. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den FTO Reflex (200) normiert und im Fall von Probe B mit diesem Reflex kalibriert.

Quarzkristall-Mikrowaage vorhanden ist. Da die Tiegeltemperatur die Rate direkt beeinflusst, wird hier stattdessen diese als Maß für die Rate genutzt und variiert. Im Anschluss wurden XRD Messungen an den Proben durchgeführt (siehe Abb. 4.5). Auch hier sind zur Veranschaulichung die XRD Messungen des Glas/FTO/ TiO_2 Trägermaterials und des zusätzlich mit PbCl_2 beschichteten Substrates gezeigt (in schwarz und grau in Abb. 4.5 dargestellt). Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO-Substrats normiert und im Fall von Probe B mit diesem Reflex kalibriert. Für 190°C sind zwei Diffraktogramme gezeigt. Der Unterschied zwischen Probe A und B liegt in der Abscheidedauer: Probe A wurde etwas länger mit MAI umgewandelt als Probe B.

Alle Proben zeigen neben den Substrat-Reflexen bei $12,8^\circ$ den PbI_2 -Reflex. Darüber hinaus weisen alle Proben mit Ausnahme von Probe A deutliche PbCl_2 -Reflexe auf, was auf eine unvollständige Reaktion der Basisschicht schließen lässt. Dabei sind die PbCl_2 -Reflexe bei der 180°C Probe (blau) im Vergleich zum Substratreflex am größten, dicht gefolgt von der 200°C (rot). Bei 190°C Probe B (cyan) sind die PbCl_2 -Reflexe am kleinsten, während sie bei Probe A überhaupt nicht erkennbar sind. Des Weiteren finden sich in allen Proben Reflexe, die zu einer kubischen MAPbI_3 Phase gehören. Der Hauptreflex (100) bei $14,2^\circ$ ist in allen Proben vorhanden. Am stärksten tritt er in der 190°C A Probe (grün) auf, während er in der 180°C Probe kaum zu sehen ist. Die weiteren MAPbI_3 -Reflexe ((110) bei $20,1^\circ$, (111) bei $24,6^\circ$, (200) bei $28,5^\circ$, (210) bei $31,9^\circ$ und (300) bei 43°) treten nur in den drei wärmeren Proben

auf, jedoch nicht in der 180 °C-Probe. Ferner sind in den 190 °C Proben kleinere Reflexe (Hauptreflex (211) bei 30,7°) zu sehen, die dem Mischsalz PbICl zuzuordnen sind, sich jedoch z.T. mit Reflexen der anderen Phasen überlagern (im Fall vom (211)-Reflex mit einem PbCl_2 -Reflex).

Der Unterschied zwischen Probe A und B kommt aus der unterschiedlichen Umwandlungsdauer mit MAI. Es zeigt sich schon hier, dass eine längere Umwandlungsdauer der Perowskitbildung förderlich ist und weniger bis kein PbCl_2 in der Adsorbatschicht zurückbleibt. Aus den relativen Höhen des Hauptreflexes von Perowskit zu den restlichen Reflexen ergibt sich 190 °C als Parameter mit dem größten Anteil des erwünschten Materials in der Adsorbatschicht, des MAPbI_3 Perowskiten. Insgesamt zeigt dieser Vergleich der verschiedenen MAI-Tiegeltemperaturen, dass tendenziell eine höhere MAI-Rate zu einer erhöhten Perowskitbildung mit geringerem Anteil an Nebenphasen führt. Gleichzeitig ist die Depositionsdauer ein Effekt mit großer Wirkung auf die Perowskitbildung.

Abbildung 4.6 zeigt Diffraktogramme von zwei $\text{FTO/TiO}_2\text{PbCl}_2$ -Proben, die in der Organikkammer mit MAI bei einer Tiegeltemperatur von 180 °C, einer Substrattemperatur von 60 °C und einer Depositionszeit von 2 und 4 Stunden umgewandelt wurden. Die Probe D (2 Stunden) wurde bereits in Abbildung 4.5 gezeigt. Zusätzlich ist auch hier wieder die PbCl_2 -Schicht zur Veranschaulichung gezeigt und alle Diffraktogramme sind jeweils auf den (200) Reflex von FTO normiert. Alle Schichten zeigen Anteile an PbI_2 sowie die kubische Perowskitphase MAPbI_3 (alle in der Abbildung indiziert). Zusätzlich sind in beiden Proben noch Reste der PbCl_2 -Schicht sichtbar. Das Verhältnis des PbI_2 -Reflexes zum Perowskit-Hauptreflex zeigt wie bereits zuvor beobachtet deutlich, dass eine längere Umwandlungsdauer von MAI die Perowskitbildung begünstigt. Darüber hinaus zeigt der Vergleich beider Proben, dass die PbCl_2 -Reflexe in Probe E in Bezug auf den (200)-Substratreflex kleiner als in Probe D sind. Daraus lässt sich schließen, dass hier ein erhöhter Anteil an PbCl_2 aus der Basischicht umgewandelt wurde als bei lediglich 2 Stunden Depositionsdauer. Insgesamt zeigt der Trend, dass eine längere Umwandlungszeit die Perowskitbildung und PbCl_2 -Umwandlung begünstigt.

Allerdings ist die lange Depositionszeit nicht nur vorteilhaft. Die Degradation von Perowskitschichten im Vakuum ist in der Literatur kein unbekanntes Thema. Deretzis *et al.* [100] haben in einer Studie festgestellt, dass Perowskit in Vakuum im Dunkeln degradiert, jedoch weniger als an Luft. Daraus folgern sie, dass die katalytische Reduktion von MAPbI_3 in Folge von Feuchtigkeit zwar der Haupt-Degradationsprozess ist, aber darüber hinaus ein sekundärer Degradationsprozess existiert, der nicht auf eine wasserhaltige Umgebung angewiesen ist. Dabei werden volatile Bestandteile des Perowskiten wie HI und CH_3NH_2 freigesetzt und im Vakuumsystem abgepumpt. Ferner haben Deretzis *et al.* nachgewiesen, dass höhere Temperaturen zu einer beschleunigten Degradation führen. Es gilt also einen Kompromiss zwischen der Zeit im Vakuum und der Depositionsdauer zu finden.

Diese ersten, prinzipiellen Untersuchungen der Auswirkungen verschiedener Depositionsparameter auf die resultierende Adsorbatschicht liefern bereits einige wichtige Erkenntnisse:

- Zunehmende Substrattemperatur führt zu einer verstärkten PbI_2 -Bildung, jedoch auch zu einer größeren Korngröße in der Adsorbatschicht.
- Zunehmende MAI-Tiegeltemperatur bzw. eine höhere MAI-Rate verschiebt das $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ -Verhältnis zugunsten des Perowskiten.
- Längere Umwandlungsdauern führen zu einer stärkeren PbCl_2 -Umwandlung und begünstigen die Perowskitbildung.

Wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, haben Hsiao *et al.* [37] in einer Studie gezeigt, dass die Reaktivität der präreaktiven Basisschicht (in ihrem Fall PbI_2) mit MAI und ihre Transformation

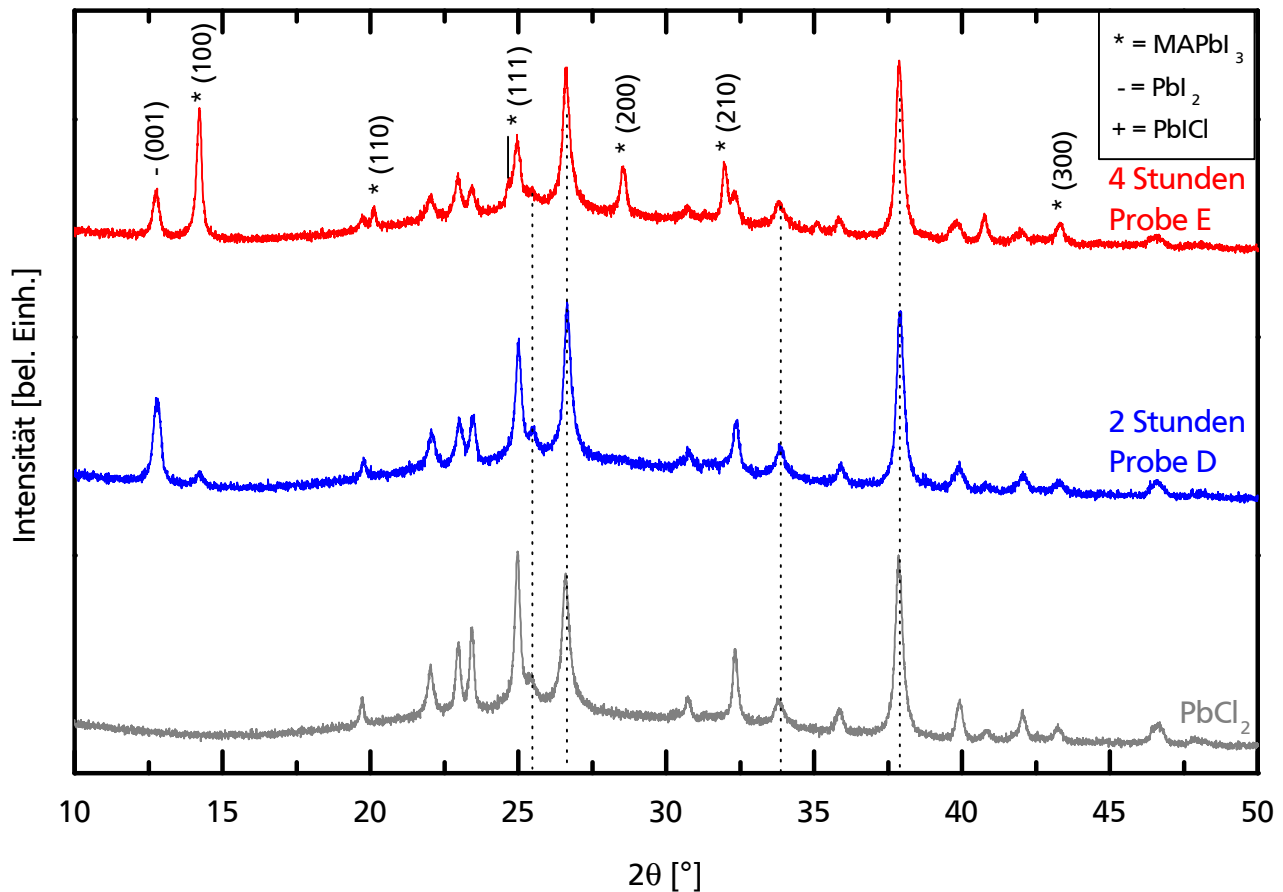


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die im Zweistufenprozess in der Organikkammer mit MAI mit unterschiedlich lange umgewandelt wurden. Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (200) Reflex des FTO-Substrates normiert. Die gestrichelten Linien zeigen die Reflexlagen des FTO/ TiO_2 -Substrates. Weiter finden sich Reflexe der kubischen Perowskitphase MAPbI_3 , PbI_2 sowie PbCl_2 in den Proben. Bei längerer Umwandlungsdauer entsteht vermehrt Perowskit und die PbI_2 -Phase wird im Vergleich zum Perowskitanteil geringer.

zur gewünschten Perowskitphase stark vom MAI-Partialdruck abhängt, wobei höhere Drücke zu einer vollständigen Transformation der Basisschicht führten. Auch in den im Kapitel 3 gezeigten Ergebnissen ist zu erkennen, dass ein höherer MAI-Partialdruck die Bildung von MAPbI_3 unterstützt. Allerdings führt ein hoher MAI-Partialdruck auch zu einem großen Materialverlust, da MAI an den kalten Teilen der Depositionskammer kondensiert. Andererseits haben die ersten Untersuchungen gezeigt, dass die geringe Materialverfügbarkeit an MAI bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Experimenten, insbesondere bei höheren Substrattemperaturen, zur Bildung von PbI_2 führt. Wang *et al.* nennt als Ursache dafür den geringeren Adsorptionskoeffizienten von MAI bei höheren Temperaturen [28]. Dennoch haben die hier vorgestellten ersten Untersuchungen gezeigt, dass eine höhere Substrattemperatur die Morphologie der Adsorbatschicht positiv beeinflusst. Um die Desorption von MAI bei höherer Substrattemperatur zu reduzieren, soll im Folgenden der Hintergrunddruck in der PVD-Kammer erhöht werden. Auf diese Weise soll auch dem großen Materialverlust bei hohem MAI-Partialdruck sowie der bei höheren Temperaturen beschleunigten Degradation der frisch gebildeten Perowskitschicht und der Bildung von PbI_2 entgegen gewirkt werden.

Einfluss der Substrattemperatur in Abhängigkeit des Hintergrunddrucks

In diesem Abschnitt wird als weiterer Parameter der Hintergrunddruck in der Vakuumkammer in Abhängigkeit der Substrattemperatur variiert. Dabei wird auf Stickstoff als wasserfreies Gas zurückgegriffen, um die feuchtigkeitsbedingte Degradation zu verhindern. Da auch hier die Herstellung einer reinen Perowskitschicht ohne Nebenphasen nicht möglich war, liegt der Fokus auf dem vertieften Verständnis der Reaktionsschritte während des Prozesses der Perowskitbildung bei der sequentiellen Deposition sowie das Zusammenspiel der verschiedenen vorkommenden Nebenphasen in Abhängigkeit der Depositionsparameter Substrattemperatur und Hintergrunddruck. Die Publikation dieser Ergebnisse erfolgte auszugsweise in [73].

Die Experimente zur Variation des Hintergrunddrucks in Abhängigkeit der Substrattemperatur wurden in der Coevaporationskammer durchgeführt. In diese Kammer kann im Gegensatz zur Organikkammer Stickstoff eingelassen und dadurch der P_{N_2} während der Deposition variiert werden. Für diese Experimente wurden mit Sprühyrolyse bedampfte FTO/TiO_2 -Substrate im Daisy-SOL mit O_2 -Plasma behandelt. Anschließend wurde in der Coevaporationskammer PbCl_2 mit den Standardparametern aufgedampft (Depositionsdauer 12,5 min, Tiegeltemperatur 310°C , das entspricht einer Depositionsrate von $1,5 \text{ \AA/s}$ bis 2 \AA/s). Danach wurde die Probe für 1 Stunde verdampfendem MAI ausgesetzt. Die Tiegeltemperatur betrug hierbei 130°C und T_{Sub} wurde variiert (Raumtemperatur RT, 35°C und 60°C). Bei jeder T_{Sub} wurde durch N_2 -Zufluss P_{N_2} auf $8 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ und $1 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ (niedriger, mittlerer und hoher Druck) eingestellt. Dabei war $8 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ der Druck in der Vakuumkammer während der MAI Deposition, ohne dass N_2 -Gas eingelassen wurde. Die neun Proben lassen sich in einer $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix darstellen. Zur Charakterisierung der resultierenden Adsorbatschichten wurde jede Probe an Luft in zwei Teile gebrochen. REM-Aufnahmen und EDX Scans wurden am unpolierten Querschnitt einer Hälfte im Rückstreumodus bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen. Die XRD-Messungen wurden auf der zweiten Hälfte im mit Argon gefüllten, luftdichten Probenhalter durchgeführt. Bis zur Charakterisierung wurden die Proben in einer mit Argon gefüllten Glovebox aufbewahrt. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den verschiedenen Charakterisierungsschritten vorgestellt und ausführlich diskutiert.

Die Diffraktogramme der neun Proben aus der $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Im Allgemeinen konnten die folgenden kristallinen Phasen gefunden werden: Das Ausgangsmaterial

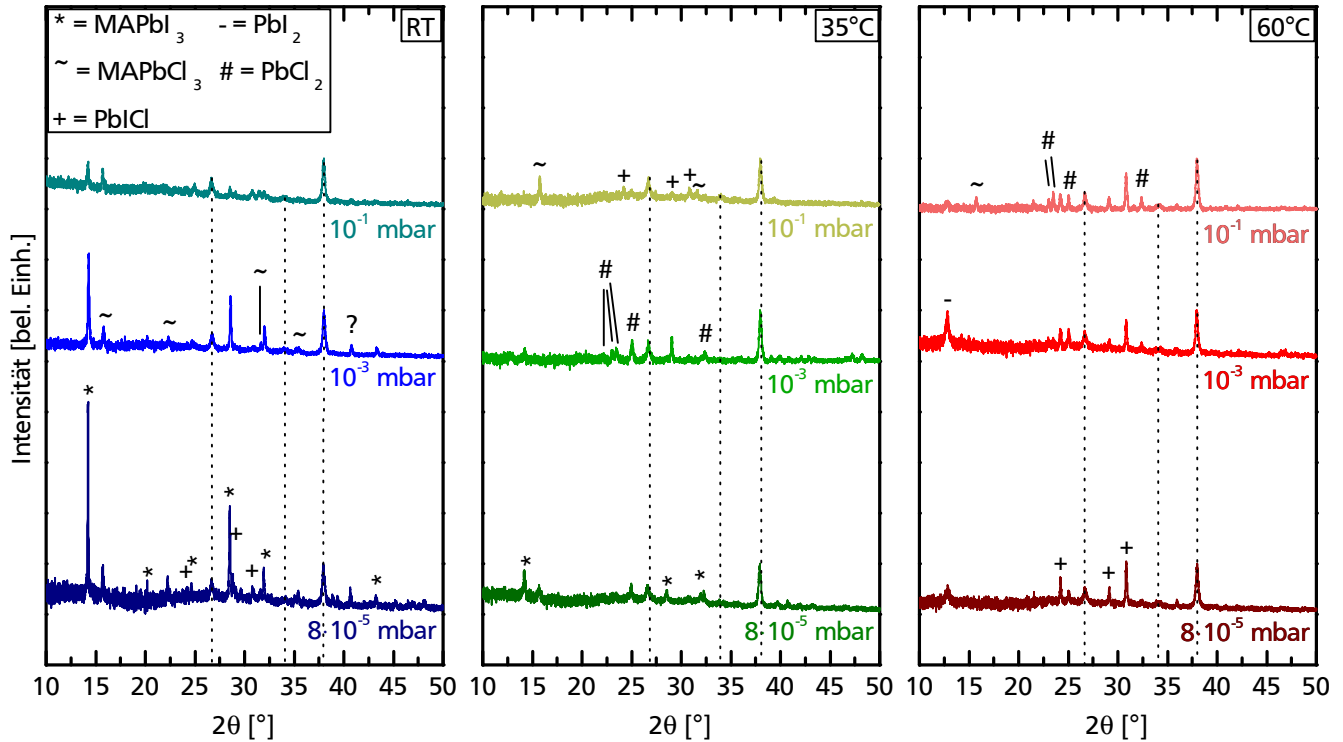


Abbildung 4.7: Röntgendiffraktogramme der Adsorbatschichten auf Glas/FTO/TiO₂-Substraten, normiert auf den (200) Reflex von FTO. Die PbCl₂- Basisschicht wurde bei verschiedenen P_{N_2} und unterschiedlichen T_{Sub} mit MAI umgewandelt. Die Substratreflexe sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Darüber hinaus sind in den Proben die Phasen MAPbI₃, MAPbCl₃, PbI₂, PbI₂ und das Basisschichtmaterial PbCl₂ zu finden. Ferner gibt es eine unbekannte Phase, die nicht identifiziert wurde. Die Grafik wurde modifiziert nach [73].

PbCl₂, die Perowskite MAPbI₃ und MAPbCl₃ in ihrer quasi-kubischen Modifikation, die gemischte Kristallphase PbI₂ und PbI₂. Die verschiedenen Phasen sind in Abbildung 4.7 indiziert.

In den RT-Proben bildet sich bei allen Drücken MAPbI₃, MAPbCl₃ und PbI₂. Ferner ist ein zusätzlicher, vermutlich geringer Anteil einer unbekannten Phase zu finden. Bei hohem und mittlerem Druck weist darüber hinaus eine geringe Menge unreaktiertes PbCl₂ auf eine nicht vollständig umgewandelte Basisschicht hin. In den 35 °C-Proben konnte für alle Drücke PbCl₂ und PbI₂ (sowie die unbekannte Phase) identifiziert werden. Außerdem zeigt die Probe mit niedrigem Druck die beiden Perowskitphasen MAPbI₃ und MAPbCl₃. In der Probe mit mittlerem Druck ist eine MAPbI₃-Phase zu sehen, während bei hohem Druck stattdessen MAPbCl₃ auftritt. Die 60 °C-Proben zeigen für alle Drücke nicht reaktiertes PbCl₂, PbI₂ und PbI₂. Zusätzlich konnte hier bei hohem Druck MAPbCl₃ gefunden werden. Alle beobachteten Phasen und ihre Vorkommen in der jeweiligen Adsorbatschicht sind in der Tabelle in Abbildung 4.8 quantitativ zusammengefasst. Analog zu Abbildungen 4.9 und 4.7 steigt der Druck von unten nach oben und die Temperatur nimmt von links nach rechts zu.

Hintergrunddruck [mbar]	$1 \cdot 10^{-1}$	MAPbI ₃ : 29.5 % MAPbCl ₃ : 20.3 % PbI ₂ : 24.6 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 25.6 %	MAPbI ₃ : 1.2 % MAPbCl ₃ : 31.0 % PbI ₂ : 50.9 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 16.9 %	MAPbI ₃ : - MAPbCl ₃ : 9.3 % PbI ₂ : 34.5 % PbI ₂ : unknown PbCl ₂ : 56.2 %
	$1 \cdot 10^{-3}$	MAPbI ₃ : 70.2 % MAPbCl ₃ : 17.6 % PbI ₂ : 10.1 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 2.2 %	MAPbI ₃ : 12.0 % MAPbCl ₃ : 7.3 % PbI ₂ : 10.5 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 70.3 %	MAPbI ₃ : - MAPbCl ₃ : 1.8 % PbI ₂ : 67.1 % PbI ₂ : unknown PbCl ₂ : 31.1 %
	$8 \cdot 10^{-5}$	MAPbI ₃ : 62.6 % MAPbCl ₃ : 17.1 % PbI ₂ : 19.9 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 0.4 %	MAPbI ₃ : 35.1 % MAPbCl ₃ : 13.6 % PbI ₂ : 7.3 % PbI ₂ : - PbCl ₂ : 43.9 %	MAPbI ₃ : - MAPbCl ₃ : 3.8 % PbI ₂ : 54.8 % PbI ₂ : unknown PbCl ₂ : 41.5 %
		RT	35	60
		Substrattemperatur [°C]		

Abbildung 4.8: Zusammensetzung der Adsorbatschicht aus der quantitativen Analyse XRD Messungen. MAPbI₃ tritt in allen RT-Proben für alle P_{N_2} sowie in den 35 °C-Proben bei niedrigem und mittlerem P_{N_2} auf. In den RT- und 35 °C-Proben ist darüber hinaus für alle P_{N_2} noch MAPbCl₃ zu finden, wie auch in der 60 °C-Probe bei hohem P_{N_2} und in geringer Menge auch bei niedrigem P_{N_2} . PbI₂ tritt in allen Proben auf, PbI₂ hingegen nur in den 60 °C-Proben. Nicht reagiertes PbCl₂ gibt es zu verschiedenen Anteilen in allen Proben. Die angegebenen Werte entsprechen Gewichtsanteilen. Die Grafik wurde modifiziert nach [73].

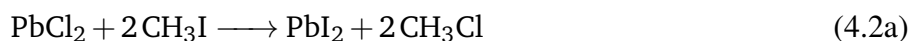
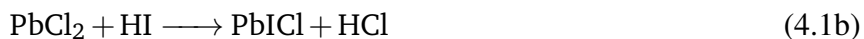
Bei näherer Betrachtung der verschiedenen relativen Anteile der jeweiligen Phasen in jeder Schicht können die folgenden Trends identifiziert werden:

- PbCl_2 ist in allen Proben zu finden. Der Anteil nimmt tendenziell bei höheren T_{Sub} und größerem P_{N_2} zu.
- PbI_2 ist nur bei hoher T_{Sub} zu finden. Mit zunehmendem P_{N_2} nimmt der Anteil an PbI_2 ab.
- Die gemischte Phase PbICl liegt für alle T_{Sub} und P_{N_2} vor.
- Der MAPbI_3 -Anteil wird im Wesentlichen mit zunehmender T_{Sub} und zunehmendem P_{N_2} geringer.
- Der MAPbCl_3 -Anteil wird mit zunehmender T_{Sub} geringer. Im Gegensatz zu MAPbI_3 ist bei MAPbCl_3 der höchste Anteil für alle T_{Sub} bei hohem P_{N_2} zu finden.

Die Vielfalt der verschiedenen Phasen in den umgewandelten Schichten lässt auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus in der Perowskitbildung schließen, der durch ein Zusammenspiel von thermodynamischen und kinetischen Faktoren beeinflusst wird. Auch wenn der detaillierte Reaktionsmechanismus während der MAI-Evaporation und PbCl_2 -Basisschichttransformation schwierig zu analysieren ist, kann aus der durchgeführten XRD-Analyse ein qualitatives Verständnis der zugrunde liegenden elementaren Reaktionsschritte hergeleitet werden.

Die Reaktionspartner in diesem System sind PbCl_2 und MAI. Aus der Literatur gehen für die Verdampfung von MAI drei verschiedene Mechanismen hervor: Juarez-Perez *et al.* [101] haben in einer gekoppelten Thermogravimetrie-Massenspektrometrie-Analyse mit Helium als Trägergas die Zersetzung von MAI in CH_3I und NH_3 bei einer Temperatur von etwa 300°C nachgewiesen [101]. In Alkohol kann sich MAI nach Acik *et al.* [102] in HI und CH_3NH_2 zersetzen. Darüber hinaus kann MAI auch sublimieren, ohne sich zu zersetzen [103, 104]. Aufgrund dieser Vielzahl an Möglichkeiten wurde am DAISY-Bat (Darmstädter Integriertes System für Batterieforschung) eine eigene Massenspektrometrie-Messung im Vakuum durchgeführt. Diese führte zu dem Ergebnis, dass MAI hier in seinen Zersetzungsprodukten CH_3I , NH_3 , HI und CH_3NH_2 (im Folgenden als MAI-Gas bezeichnet) vorliegt (siehe Anhang). Basierend auf diesen Edukten lassen sich die folgenden zwei primären Reaktionsgleichungen ableiten:

Als erster Reaktionsschritt findet ein Ionenaustausch statt:



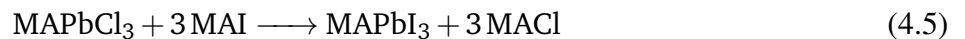
In der ersten Reaktion 4.1 wird ein Chlorid-Ion aus der PbCl_2 -Basisschicht durch ein Iod-Ion ausgetauscht. Das Vorkommen von PbICl in allen Proben lässt darauf schließen, dass dieser primäre Reaktionsschritt in diesem System permanent stattfindet. Für Reaktion 4.2 ist eine höhere MAI-Konzentration nahe der Oberfläche der Probe nötig, sodass ein vollständiger Austausch beider Chlor-Atome stattfinden und sich PbI_2 bilden kann. In der Mischkristallreihe PbCl_2 - PbI_2 sind lediglich die Endglieder stabil sowie ein Mischverhältnis von Chlor zu Iod von 1:1. Da PbCl_2 und PbICl beide eine orthorhombische

Kristallstruktur mit der selben Raumgruppe $Pnma$ (62) haben, kann die Bildung von $PbICl$ aus der $PbCl_2$ -Basisschicht problemlos stattfinden. PbI_2 hingegen kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem. Daher muss für die Bildung von PbI_2 eine Rekristallisation der Basisschicht erfolgen. Die erforderliche Energie wird bei hoher T_{Sub} bereit gestellt.

CH_3Cl und HCl bilden zusammen mit NH_3 und CH_3NH_2 die Zersetzungsprodukte von MAI . MAI wird in einem solchen System wie hier in der Literatur als wichtiges Zwischenprodukt bei den ablaufenden Reaktionen diskutiert [28, 30, 105, 106]. Da MAI höchstwahrscheinlich analog zu MAI in seinen Zersetzungsprodukten vorliegt, wird es im Folgenden als MAI -Gas bezeichnet. Prinzipiell ist MAI -Gas ein volatiles Reaktionsprodukt, das abhängig von den Umgebungsbedingungen als Edukt in einer sekundären Reaktion auftreten kann, bei der die chlorhaltige Perowskitphase $MAPbCl_3$ gebildet wird [28, 105]:



Neben dem Chlor-Perowskiten kann, abhängig vom Reaktionsdruck der gasförmigen Produkte in der Nähe der Oberfläche, auch der Iod-Perowskit gebildet werden. Basierend auf den Reaktionsschritten 4.1, 4.2 und 4.3 kann der Entstehungsprozess von $MAPbI_3$ abgeleitet werden. Die entsprechenden Reaktionsgleichungen wurden von Kim *et al.* [105] übernommen:



Die Konzentration der Edukte und Produkte in den Reaktionsprozessen 4.1 bis 4.5 hängt von der Position des jeweiligen Reaktionsgleichgewichts und daher hauptsächlich von der Verfügbarkeit der Edukte, der Reaktionskinetik und der Volatilität der Produkte ab. Da die präreaktive Basisschicht aus $PbCl_2$ besteht, wird im Folgenden von der Annahme ausgegangen, dass dieses Edukt in großer Menge zur Verfügung steht und daher unabhängig von den variierten Parametern T_{Sub} und P_{N_2} ist.

Die Konzentration der Zersetzungsprodukte des MAI -Gases hingegen ist abhängig von P_{N_2} . Nach dem Prinzip von Le Chatelier passt sich ein System, das einer Änderung von äußeren Bedingungen ausgesetzt wird, selbstständig so an, dass der Effekt dieser Änderungen minimal wird. Daraus folgt, dass ein Anstieg von P_{N_2} zu einer geringeren Evaporationsrate von MAI führt (bei gleich bleibender Evaporationstemperatur) und daher auch zu einem geringeren MAI Partialdruck in der Depositionskammer und in der Nähe der Probenoberfläche.

Der Einfluss von T_{Sub} auf die Verfügbarkeit von MAI -Gas wird durch den Adsorptionskoeffizienten des MAI -Gases an der Probenoberfläche bestimmt. Höhere T_{Sub} führen zu einem niedrigeren Adsorptionskoeffizienten [28] und daher zu einer höheren Re-Evaporationsrate von CH_3I und HI sowie insbesondere von NH_3 und CH_3NH_2 von der Probenoberfläche. Dadurch sinkt die Verfügbarkeit dieser Stoffe für Einlagerung in und Reaktion mit der $PbCl_2$ -Basisschicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass höhere T_{Sub} und P_{N_2} zu einer geringeren Verfügbarkeit von MAI -Gas führen. Daher verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktionsschritte mit MAI -Gas als Edukt auf die Seite der Edukte. Diese Betrachtungen erklären den beobachteten Trend in den Anteilen von $PbCl_2$ und PbI_2 in der Adsorbatschicht: Steht weniger MAI -Gas für die Reaktion als Edukt zur Verfügung, dann bleibt mehr nicht-reagiertes $PbCl_2$ aus der Basisschicht zurück und der Anteil an PbI_2 sinkt.

Diese Überlegungen werden durch Messungen der Dicke der Adsorbatschicht mit Hilfe von REM-Querschnittsaufnahmen (siehe Abbildung 4.9) unterstützt. Der für die REM-Analyse verwendete

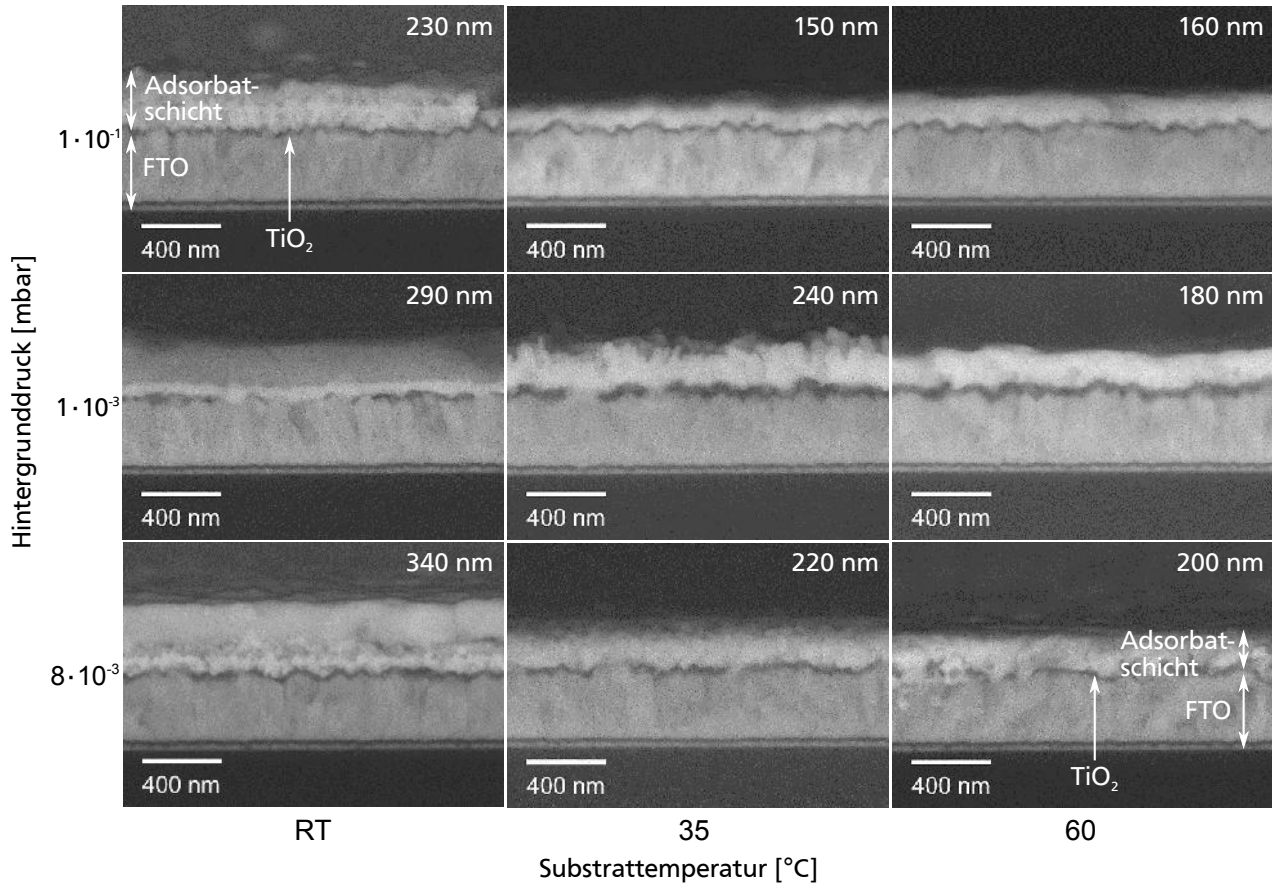
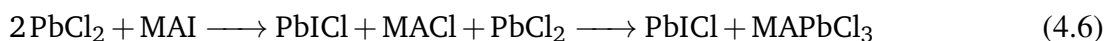


Abbildung 4.9: REM-Querschnittsaufnahmen der Adsorbatschichten auf Glas/FTO/TiO₂-Substraten, aufgenommen im Rückstreumodus. Alle Proben wurden unter verschiedenem P_{N_2} und variierter T_{Sub} mit MAI im Zweistufenprozess umgewandelt. Von unten nach oben zeigen die Aufnahmen Glas, FTO, TiO₂ und die Adsorbatschicht. Die RT-Proben zeigen bei allen P_{N_2} eine geteilte Adsorbatschicht. Bei höheren T_{Sub} tritt dieses Merkmal nicht mehr auf. Außerdem zeigen die Aufnahmen eine Dickenreduktion der Adsorbatschicht (in der oberen rechten Ecke jeder REM-Aufnahme) mit zunehmender T_{Sub} und höherem P_{N_2} . Die Grafik wurde modifiziert nach [73].

Rückstreumodus ermöglicht aufgrund des Materialkontrastes die einzelnen Schichten der Probe zu erkennen. Jeder Querschnitt zeigt von unten nach oben das Glassubstrat, die ca. 400 nm dicke FTO-Schicht, die dünne TiO₂-Schicht und die mehrphasige Adsorbatschicht. Letztere zeigt eine signifikante Dickenvariation (siehe obere rechte Ecke jeder REM-Aufnahme). Mit zunehmender T_{Sub} und P_{N_2} wird die Adsorbatschicht trotz gleicher Dicke der PbCl₂-Basisschicht dünner.

Für die Diskussion der beobachteten Trends im Vorkommen der iod- und chlorhaltigen Perowskitphasen und der entsprechenden Reaktionsschritte muss die gesamte Reaktion betrachtet werden.

Die Bildung von MAPbCl₃ beginnt mit Reaktion 4.1. Das daraus resultierende MAI-Cl-Gas ist das Edukt für Reaktionsschritt 4.3, in dem zusammen mit weiterem PbCl₂ der Chlor-Perowskit gebildet wird:



Für die Bildung von MAPbI₃ gibt es zwei Möglichkeiten (Reaktionsschritte 4.4 und 4.5). Für die vollständigen Reaktionsgleichungen gilt:



Betrachtet man die beiden Reaktionen 4.6 und 4.7, dann wird deutlich, dass die Bildung von MAPbI₃ vier bis sechs mal mehr MAI-Gas benötigt als die Bildung von MAPbCl₃. Daher führt eine geringere Verfügbarkeit von MAI-Gas (was für hohe T_{Sub} und P_{N_2} der Fall ist) zu einer Unterdrückung der Reaktionen 4.7 und der Bildung von MAPbI₃. Die zunehmende Bildung von MAPbCl₃ bei höherem P_{N_2} wird zusätzlich durch die Stabilisierung von MAcl-Gas in der Adsorbatschicht begünstigt. Auf der anderen Seite führt eine hohe T_{Sub} zu einer schnelleren Evaporation von MAcl-Gas von der Probenoberfläche. Da dieses für die MAPbCl₃-Bildung unerlässlich ist, nimmt der Anteil des chlorhaltigen Perowskiten in der Adsorbatschicht mit zunehmender T_{Sub} ab. Für zunehmenden P_{N_2} bei hoher T_{Sub} wird die Evaporationsrate von MAcl-Gas geringer, bis bei hohem P_{N_2} von $1 \cdot 10^{-1}$ mbar genug MAcl-Gas für Reaktionsschritt 4.3 zur Verfügung steht. In diesem Fall kann MAPbCl₃ gebildet werden. Der höchste Anteil an MAPbI₃ in der Adsorbatschicht ist bei niedriger T_{Sub} zu finden und wird aufgrund der geringeren Verfügbarkeit von MAI-Gas mit zunehmender T_{Sub} und höherem P_{N_2} geringer.

Im Folgenden wird die vertikale Verteilung der beobachteten Phasen in der Adsorbatschicht mit Fokus auf das Wechselspiel der zwei Perowskit-Materialien diskutiert. In den RT-Proben zeigen die REM-Querschnittsaufnahmen (Abbildung 4.9) eine interessante Eigenschaft: Die Adsorbatschicht ist bei allen P_{N_2} in zwei unterschiedliche Bereiche geteilt. Dieser Effekt deutet auf eine ungleichmäßige Reaktion der PbCl₂-Basisschicht mit MAI-Gas hin. Um die chemische Zusammensetzung dieser geteilten Perowskit-Schicht orts aufgelöst zu untersuchen, wurden EDX Linienscans über den Querschnitt (von der Adsorbatschicht zum FTO) aufgenommen. Die entsprechenden Spektren von ausgewählten Elementen (Blei, Iod und Chlor) sind in Abbildung 4.10 beispielhaft für drei Proben zu sehen. Darüber hinaus wurden basierend auf allen Messungen (REM, EDX und XRD) Modelle für die Verteilung der einzelnen Phasen in der Adsorbatschicht entwickelt und rechts in Abbildung 4.10 dargestellt. Die EDX-Daten und Modelle für die vollständige Probenmatrix sind im Anhang beigefügt.

Für die RT-Probe, die bei niedrigem Druck hergestellt wurde, zeigen die EDX-Messungen eine Anreicherung von Chlor nahe des FTO/TiO₂-Substrates und von Iodanreicherungen im Rest der Adsorbatschicht. Zusammen mit den Ergebnissen aus den XRD-Messungen lässt diese Verteilung der Halogenide darauf schließen, dass die beiden vorhandenen Perowskite getrennt vorliegen, sodass im unteren Bereich MAPbCl₃ und im oberen MAPbI₃ zu finden ist. PbICl entsteht in der gesamten Schicht, vermutlich jedoch vermehrt im oberen Bereich, da hier die primären Reaktionsschritte zuerst stattfinden. Eine mögliche Erklärung für diese Trennung in zwei unterschiedliche Phasen ist, dass T_{Sub} während der MAI-Evaporation zu gering für eine effiziente Diffusion des MAI-Gases ist. Dadurch kann es nicht die gesamte PbCl₂-Basisschicht durchdringen. Das Auftreten von MAPbCl₃ im unteren Bereich zeigt eine erfolgreiche Diffusion von Methylammonium, während die Interdiffusion von Iod und Chlor für eine vollständige Reaktion zu MAPbI₃ zu langsam ist. Da es unwahrscheinlich ist, dass CH₃NH₃⁺ als Ganzes diffundiert, wird vermutlich MAcl-Gas als diffundierender Reaktant auftreten. Daraus folgt, dass zunächst die PbCl₂-Basisschicht mit dem MAI-Gas zu PbICl und MAPbCl₃ reagiert und im weiteren Verlauf der Reaktion aus den vorhandenen Zwischenprodukten MAPbI₃ gebildet wird.

In der zweiten Probe (35 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) ist im EDX-Linienscan im Vergleich zur RT Probe die Trennung von Iod und Chlor weniger ausgeprägt. Außerdem zeigt der Querschnitt in der REM-Aufnahme keine ausgeprägte Spaltung in der Adsorbatschicht. Daraus folgt von unten nach oben ein gleichmäßiger Übergang zwischen den im Diffraktogramm auftauchenden Phasen von PbCl₂ zu MAPbCl₃ zu

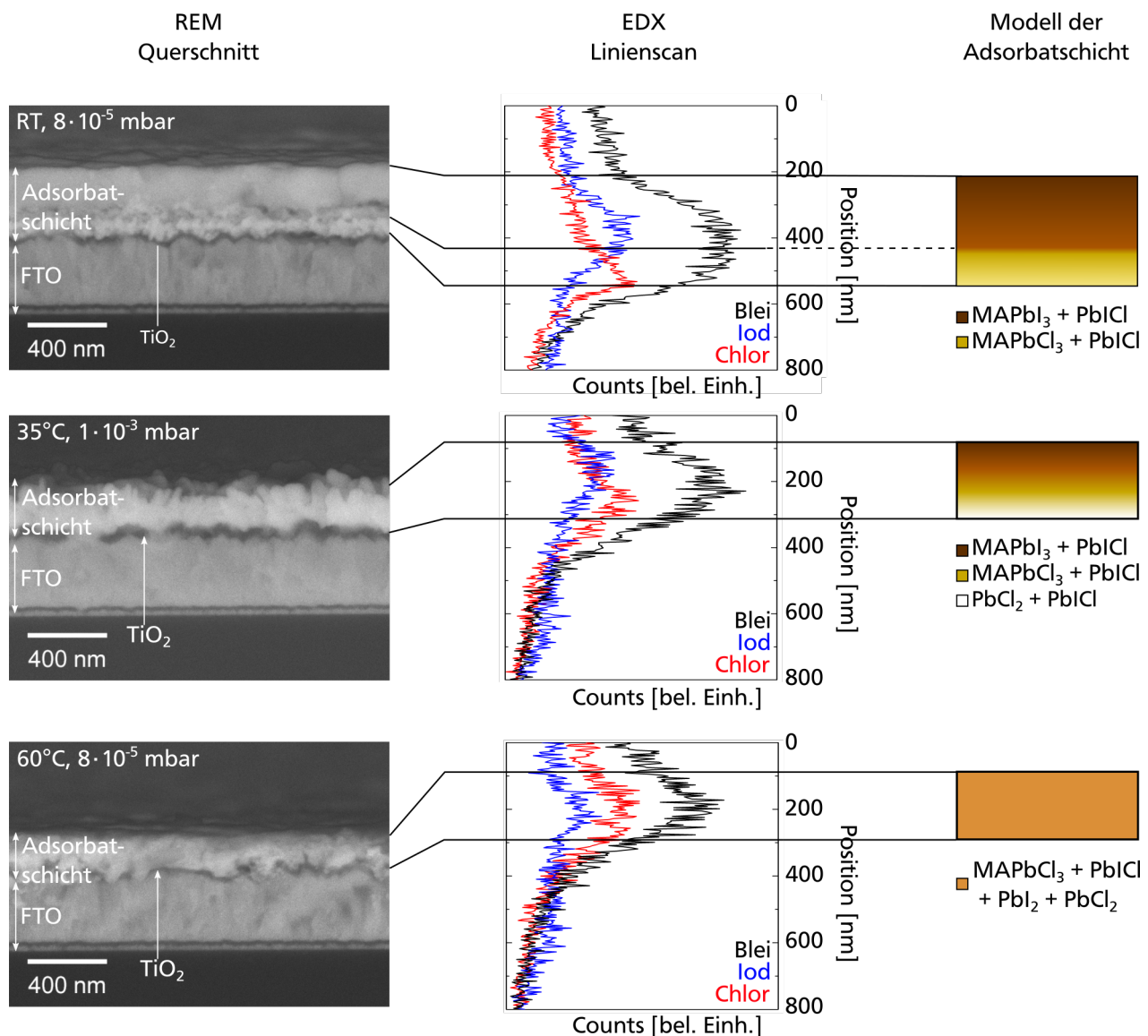


Abbildung 4.10: EDX Linienanalysen und Modelle der Adsorbatschicht beispielhaft für drei Proben. Oben: RT, niedriger Druck. Die Iod und Chlor Scans zeigen einen Gradienten in der Perowskit-Zusammensetzung über den Querschnitt der Adsorbatschicht. Unter Berücksichtigung der XRD-Messungen und REM-Aufnahmen ergibt sich das Modell auf der rechten Seite: Der untere Teil der Adsorbatschicht besteht weitestgehend aus MAPbCl_3 , während im oberen Teil hauptsächlich MAPbI_3 auftritt. PbI_2 verteilt sich vermutlich über die ganze Adsorbatschicht. Mitte: 35 °C, mittlerer Druck. Die Iod und Chlor Scans zeigen einen weniger ausgeprägten Gradienten als in der RT-Probe, was auf eine weniger markante Trennung von Iod- und Chlor-Perowskit in der Adsorbatschicht hinweist. Unten: 60 °C, niedriger Druck. Die Blei, Iod und Chlor Scans weisen einen ähnlichen Verlauf auf und zeigen etwa an der gleichen Stelle ihr Maximum. Daraus folgt für das Modell eine homogene Adsorbatschicht, in der alle Phasen nebeneinander coexistieren. Die Grafik wurde modifiziert nach [73].

MAPbI₃. Vermutlich ist PbICl gleichverteilt in der Adsorbatschicht vorhanden, hauptsächlich in den oberen Bereichen. Die höhere T_{Sub} beschleunigt hier die Interdiffusion der Halogenide und organischen Verbindungen, sodass die Reaktionsrate zunimmt. Andererseits verschiebt sich durch die geringere Verfügbarkeit von MAI-Gas das Gleichgewicht der Reaktionsschritte auf die Seite der Edukte, wodurch die Reaktionsrate reduziert wird. Das Ergebnis dieser konkurrierenden Mechanismen ist eine Adsorbatschicht mit im Vergleich zu den RT-Proben gleichmäßiger vermischten Phasen und einem höheren Anteil an nicht reagiertem PbCl₂.

Dieser Effekt tritt verstärkt in den 60 °C-Proben auf. Die letzte Probe in Abbildung 4.10 (60 °C, $8 \cdot 10^{-8}$ mbar) zeigt im EDX eine homogene Verteilung von Blei, Iod und Chlor über den gesamten Querschnitt der Adsorbatschicht. Die hohe T_{Sub} führt zu einer schnellen Interdiffusion aller beteiligten Reaktanten. Daher zeigt das Modell eine homogene Mischung aller vorhandenen Phasen (PbCl₂, PbICl, PbI₂ und MAPbCl₃).

Aus thermodynamischer Sicht ist MAPbCl₃ im Vergleich zu MAPbI₃ die stabilere Perowskitphase [107, 108]. MAPbCl₃ hat mit $(-688,3 \pm 7,8)$ kJ/mol eine geringere Standardbildungsenthalpie als MAPbI₃ mit $(-403,6 \pm 9,7)$ kJ/mol [87], was MAPbCl₃ zur thermodynamisch bevorzugten Perowskitphase macht. Daher ist der vergleichsweise hohe Anteil von MAPbI₃ (bis zu über 70%) in den RT-Proben insbesondere bei niedrigem und mittlerem P_{N_2} bemerkenswert. Hier verschiebt sich aufgrund der relativ hohen Verfügbarkeit von MAI-Gas das Gleichgewicht der Reaktionen 4.7 auf die Seite der Produkte, wodurch die Bildung von MAPbI₃ unterstützt wird. Diese auf dem Prinzip von Le Chatelier beruhende Triebkraft wirkt bei diesen Depositionsparametern effizient den thermodynamischen Aspekten zu Gunsten der MAPbI₃-Bildung entgegen. Höhere P_{N_2} und T_{Sub} verschieben das Gleichgewicht der Reaktionsgleichungen und der Einfluss der thermodynamischen Stabilität der Reaktionsprodukte wird auf Kosten des MAPbI₃-Anteils in der Adsorbatschicht größer.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Perowskitbildung über sequentielle Deposition von PbCl₂ und MAI im PVD Prozess ein komplexer Reaktionsmechanismus zu Grunde liegt. Hoher Hintergrunddruck sowie hohe Substrattemperaturen führen ebenso wie eine geringere MAI-Rate oder kürzere MAI-Depositionszeit zu einer geringeren Verfügbarkeit von MAI-Gas zur Reaktion mit der PbCl₂-Basisschicht. Daraus folgt eine dünnere Adsorbatschicht und mehr nicht-reagiertes PbCl₂ bleibt zurück. Die gewünschte MAPbI₃-Phase bildet sich nur dann, wenn eine große Menge an MAI-Gas für die Reaktion zur Verfügung steht. Für $T_{\text{Sub}} = \text{RT}$ und mittleren P_{N_2} konnte hier ein Anteil an MAPbI₃ von über 70 % erreicht werden. Aus der Analyse der Phasenverteilung über den Querschnitt der Adsorbatschichten konnten die konkurrierenden Reaktionen identifiziert werden, die zu einem thermodynamisch stabilen Phasenmix in der Adsorbatschicht führen. Dabei variiert der Anteil an MAPbI₃ im Vergleich zu verbleibendem PbCl₂ stark in Abhängigkeit der Depositionsparameter T_{Sub} und P_{N_2} .

4.2.3 PbI₂ als Basisschicht

Der Reaktionsmechanismus von PbCl₂ und MAI ist komplex und neben dem gewünschten Perowskit MAPbI₃ treten mehrere Nebenphasen auf. Wird PbI₂ anstelle von PbCl₂ verwendet, vereinfacht sich der Reaktionsmechanismus stark und reduziert sich auf Gleichung 4.4. Dieser Abschnitt soll den Einfluss der präreaktiven Basisschicht auf den Umwandlungsprozess in der sequentiellen Deposition verdeutlichen. Für diese Untersuchungen wurden von Michael Wußler nasschemisch präparierte PbI₂-Schichten verwendet. Die Kombination von nasschemischer Abscheidung einer PbI₂-Basisschicht und anschließender Vakuumdeposition von MAI im Zweistufenprozess ist in der Literatur als „Vapor-Assisted Solution Process“ bekannt [109]. Abbildung 4.2 zeigt ein solches PbI₂-Substrat (rechts) im Vergleich zu den

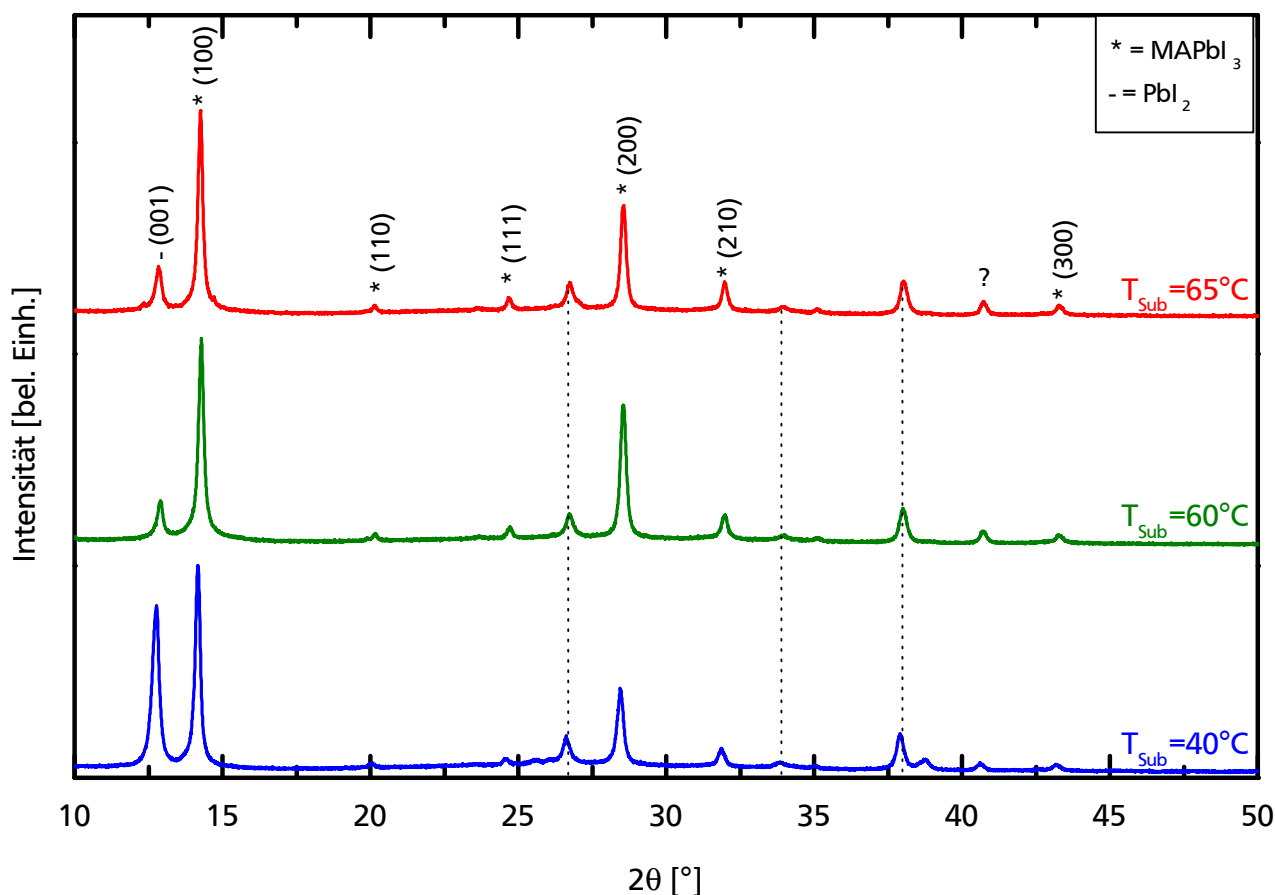


Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die mit einem „Vapor-Assisted Solution Process“ [109] hergestellt wurden. Die präreaktive Basisschicht besteht aus nasschemisch aufgebrachtem PbI_2 , das in der Organikkammer mit MAI bei einer Tiegeltemperatur von 190 °C für zwei Stunden umgewandelt wurde. Die Substrattemperatur wurde zwischen 40 °C und 65 °C variiert. Die Diffraktogramme sind auf den (100) Reflex von MAPbI_3 normiert und die Substratreflexe mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

bisher verwendeten PbCl_2 -Substraten. Diese Schichten unterscheiden sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung als auch in der Morphologie.

Die PbI_2 -Substrate wurden ins DAISY-Sol eingeschleust und ohne weitere Vorbehandlung in der Organikkammer mit MAI bei einer Tiegeltemperatur von 190 °C für zwei Stunden umgewandelt. Dabei wurde die Substrattemperatur zwischen 40 °C und 65 °C variiert. Abbildung 4.11 zeigt Diffraktogramme nach der Umwandlung der PbI_2 -Basisschicht mit MAI. Alle Diffraktogramme zeigen neben den mit gestrichelten Linien markierten Substratreflexen PbI_2 und MAPbI_3 . Um das Verhältnis dieser beiden Phasen in der Adsorbatschicht zueinander zu verdeutlichen, sind die Diffraktogramme auf den (100) MAPbI_3 -Reflex normiert.

Der höchste Perowskitanteil entsteht bei einer Substrattemperatur von 55 °C, bei 65 °C ist der Anteil geringfügig niedriger. Dieses Ergebnis steht dem Trend entgegen, der bei den aufgedampften PbCl_2 -Substraten auftritt, dass kältere Temperaturen für einen höheren Perowskitanteil in der Adsorbatschicht förderlich sind. Für dieses unterschiedliche Verhalten spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass bei den PbCl_2 -Substraten häufig nicht reagiertes PbCl_2 in der Adsorbatschicht zurückbleibt. PbI_2 tritt dort als Zwischenprodukt der Reaktion der präreaktiven PbCl_2 -Basisschicht mit

MAI auf, während die Reaktion hier direkt stattfinden kann und jegliches PbI_2 in der Adsorbatschicht aus der Basisschicht stammt. Da eine höhere Substrattemperatur die Reaktion beschleunigt, lassen die hier notwendigen höheren Temperaturen darauf schließen, dass die Reaktion der nasschemisch aufgetragenen PbI_2 -Schicht langsamer stattfindet als die der aufgedampften PbCl_2 -Schichten. Ein Grund dafür kann in der Dichte der beiden Materialien liegen. PbI_2 ist mit $6,12 \text{ g/cm}^3$ schwerer als PbCl_2 mit einer Dichte von $5,85 \text{ g/cm}^3$. In das dichtere Material kann das verdampfte MAI-Gas schwerer eindringen. Auch die Morphologie der präreaktiven Basisschicht kann einen Einfluss auf den Reaktionsprozess haben: PbI_2 zeigt im REM eine wesentlich ebenere Schicht als PbCl_2 , was die Angriffsfläche für MAI-Gas verringert und damit auch das Angebot an MAI-Gas für die Reaktion. Eine höhere Temperatur beschleunigt in beiden Fällen den Diffusionsprozess, sodass in gleicher Zeit mehr PbI_2 reagieren und zu Perowskit umgewandelt werden kann.

Der Vergleich der umgewandelten Adsorbatschicht mit den präreaktiven PbCl_2 - und PbI_2 -Basisschichten zeigt sowohl für PbCl_2 als auch für PbI_2 kaum Veränderung in der Morphologie nach Reaktion mit MAI-Gas. Abbildung 4.12 zeigt jeweils links die Basisschichten und rechts die umgewandelten Adsorbatschichten, oben für PbCl_2 und unten für PbI_2 . Dies ist ein Hinweis darauf, dass in der sequentiellen Deposition die Morphologie der umgewandelten Adsorbatschicht von der Morphologie der präreaktiven Basisschicht bestimmt wird.

4.2.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss der Parameter Depositionsrate, Substrattemperatur, Depositionszeit und Hintergrunddruck auf die Bildung einer Perowskitschicht in der sequentiellen Deposition von Bleisalz und MAI intensiv analysiert und der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus diskutiert. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Umwandlung einer PbCl_2 -Basisschicht. Auch wenn die stattfindenden Reaktionen zum Teil komplex und stark von den Umgebungsbedingungen und Depositionsparametern abhängig sind, lassen sich einige Erkenntnisse zusammenfassen.

Bei der Umwandlung von PbCl_2 zu MAI entstehen neben dem gewünschten MAPbI_3 -Perowskiten einige Nebenphasen. Dazu gehören PbI_2 , PbICl und MAPbCl_3 . Zusätzlich ist in den Adsorbatschichten häufig auch nicht reagiertes PbCl_2 enthalten. Eine höhere MAI-Depositionsrate (durch eine höhere Tiegeltemperatur) verschiebt das $\text{PbI}_2/\text{MAPbI}_3$ -Verhältnis zugunsten des Perowskiten. Das gleiche gilt für längere Umwandlungsdauern. Darüber hinaus wird bei längerer Reaktionszeit auch mehr PbCl_2 aus der Basisschicht umgewandelt. Eine zunehmende Substrattemperatur führt zu einer größeren Korngröße in der Adsorbatschicht. Allerdings vergrößert sich dadurch auch der Anteil an nicht umgewandeltem PbCl_2 und der Anteil an Perowskit in der Adsorbatschicht nimmt ab. Ein höherer Druck wirkt sich ähnlich aus wie eine geringere MAI-Rate, da in beiden Fällen die Verfügbarkeit von MAI für die Reaktion abnimmt. Aus thermodynamischer Sicht ist MAPbCl_3 stabiler als MAPbI_3 . Allerdings hat sich in den Experimenten gezeigt, dass eine große Verfügbarkeit an MAI die Bildung von MAPbI_3 begünstigt. In der Coevaporation von PbI_2 und MAI wird daher der Einfluss des MAI-Partialdruckes auf die Perowskitbildung untersucht. Als weiterer Parameter in der sequentiellen Deposition wurde der Einfluss des Basismaterials auf die Zusammensetzung und Morphologie der nach MAI Deposition resultierenden Adsorbatschicht untersucht. Dazu wurde eine nasschemisch aufgetragene PbI_2 -Schicht verwendet. Hier müssen die Depositionsparameter den geänderten Rahmenbedingungen angepasst werden, sodass eine höhere Substrattemperatur im Vergleich zum PbCl_2 zum Einsatz kommt. Beim Vergleich von REM-Aufnahmen der PbCl_2 - und PbI_2 -Basisschichten mit den jeweils mit MAI umgewandelten Adsorbatschichten zeigt sich, dass die Morphologie der Basisschicht die Morphologie der Adsorbatschicht bestimmt.

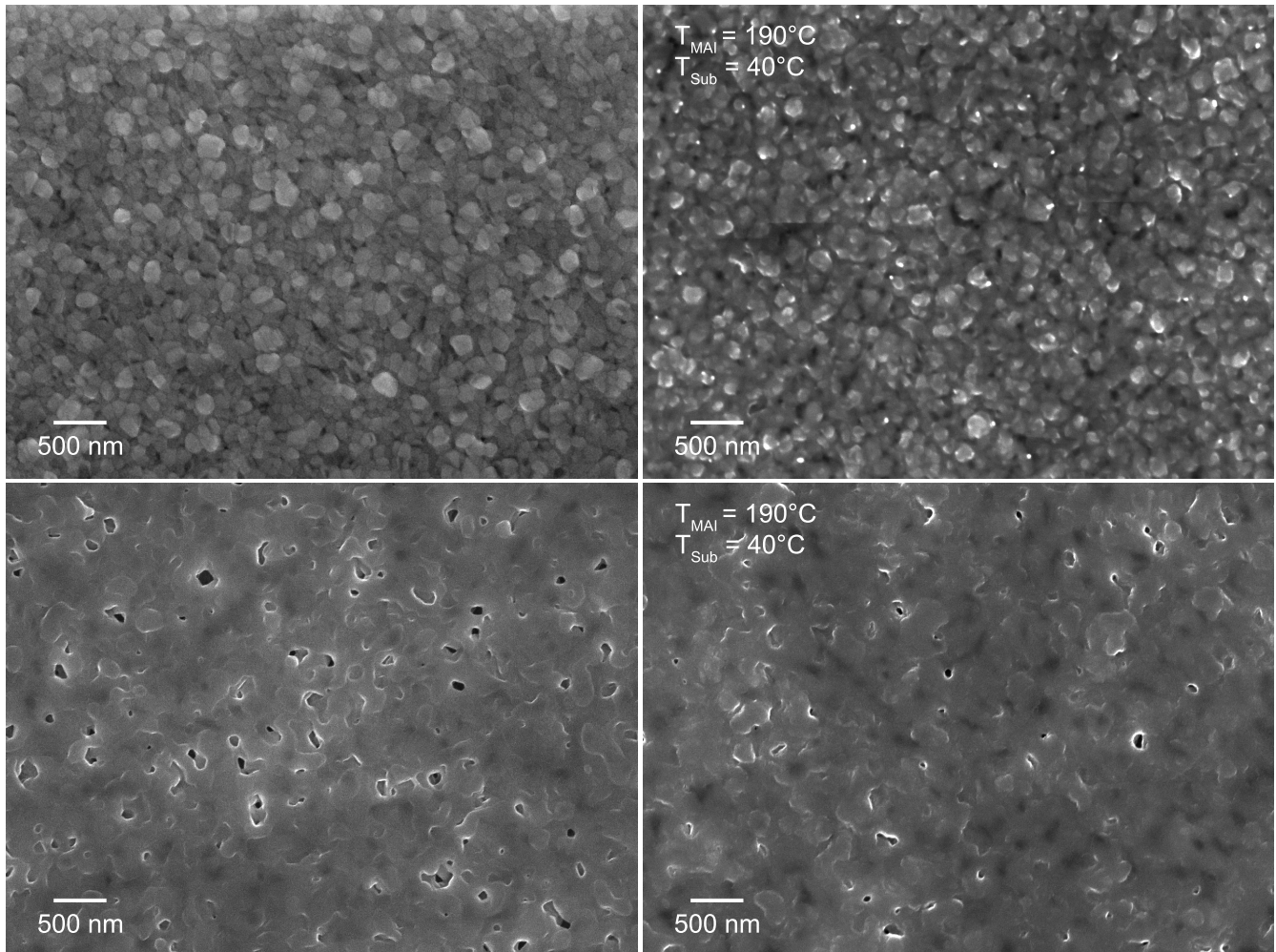


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast von Perowskitschichten aus der sequentiellen Deposition mit verschiedenen präreaktiven Basisschichten, umgewandelt mit einer MAI-Tiegeltemperatur von etwa 190°C und einer Substrattemperatur von 40°C . Oben: Links eine Aufnahme der PbCl_2 -Basisschicht und rechts die umgewandelte Adsorbatschicht. Unten: Links eine Aufnahme der PbI_2 -Basisschicht und rechts die umgewandelte Adsorbatschicht. Die Morphologie der umgewandelten Adsorbatschicht wird durch die Morphologie der präreaktiven Basisschicht bestimmt.

4.3 Coevaporation

Beim Depositionsprozess der Coevaporation werden Bleisalz und MAI gleichzeitig verdampft und reagieren an der Oberfläche des Substrates miteinander. Dadurch bildet sich über den Querschnitt betrachtet eine homogene Schicht, deren Dicke sich über die Depositionszeit einstellen lässt. Da anders als bei der sequentiellen Deposition die Ausgangsmaterialien nicht über die ganze Dicke der Schicht diffundieren müssen, ist die Coevaporation zeitsparender und daher interessanter für die Industrie. Allerdings ist das Einstellen der korrekten Parameter für die Bildung einer reinen MAPbI_3 -Schicht aufgrund der unterschiedlichen Evaporationseigenschaften der Materialien wesentlich anspruchsvoller. Einige der Einflussfaktoren können im Vergleich zur sequentiellen Deposition in der Coevaporation eine andere Wirkung zeigen. Im Folgenden werden bei der Coevaporation von PbCl_2 und MAI die Substrattemperatur sowie der Hintergrunddruck analog zu den Experimenten in der sequentiellen Deposition variiert.

4.3.1 Coevaporation von PbCl_2 und MAI

In der sequentiellen Deposition von PbCl_2 und MAI wurden die Parameter Depositionsrate, Depositionsdauer, Substrattemperatur und Hintergrunddruck variiert und deren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der resultierenden Adsorbatschicht untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Umwandlung der PbCl_2 -Basisschicht in Perowskit. Bei der Coevaporation beider Materialien wirkt sich die Depositionsdauer lediglich auf die Dicke der Adsorbatschicht aus. Um die beiden Prozesse sequentielle Deposition und Coevaporation zu vergleichen, wurden bei den Experimenten in diesem Abschnitt die gleichen Tiegeltemperaturen für MAI und PbCl_2 wie zuvor verwendet. Damit ist auch der Parameter Depositionsrate festgelegt. Im Folgenden wird analog zur sequentiellen Deposition der Hintergrunddruck in Abhängigkeit der Substrattemperatur variiert.

Experimentelles

Wie auch in der sequentiellen Deposition wurden hier mit Sprühpyrolyse bedampfte FTO/ TiO_2 -Substrate im Daisy-SOL mit O_2 -Plasma behandelt. Anschließend wurden sie in der Coevaporationskammer gleichzeitig 1 Stunde lang mit PbCl_2 und MAI bedampft. Für PbCl_2 wurden Standardparameter verwendet (Depositionsdauer 12,5 min, Tiegeltemperatur 310°C). MAI wurde bei einer Tiegeltemperatur von 130°C verdampft. Die verwendeten Substrattemperaturen sind analog zur sequentiellen Deposition Raumtemperatur RT, 35°C und 60°C . Bei jeder Substrattemperatur wurde durch N_2 -Zufluss der Hintergrunddruck auf $8 \cdot 10^{-5}$ mbar, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und $1 \cdot 10^{-1}$ mbar (niedriger, mittlerer und hoher Druck) eingestellt. Dabei war $8 \cdot 10^{-5}$ mbar der Druck in der Vakuumkammer während der MAI Deposition, ohne dass N_2 -Gas eingelassen wurde. Wie zuvor lassen sich die so hergestellten Proben in einer $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix darstellen. Zur Charakterisierung der resultierenden Adsorbatschichten wurde wieder jede Probe an Luft in zwei Teile gebrochen, eine Hälfte für REM-Untersuchungen und eine für XRD-Aufnahmen. Wie in der sequentiellen Deposition wurden REM-Aufnahmen und EDX Scans an unpolierten Querschnitten im Rückstreumodus bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen. Die XRD-Messungen wurden ebenfalls in einem mit Argon gefüllten, luftdichten Probenhalter durchgeführt. Bis zur Charakterisierung wurden die Proben in einer mit Argon gefüllten Glovebox aufbewahrt.

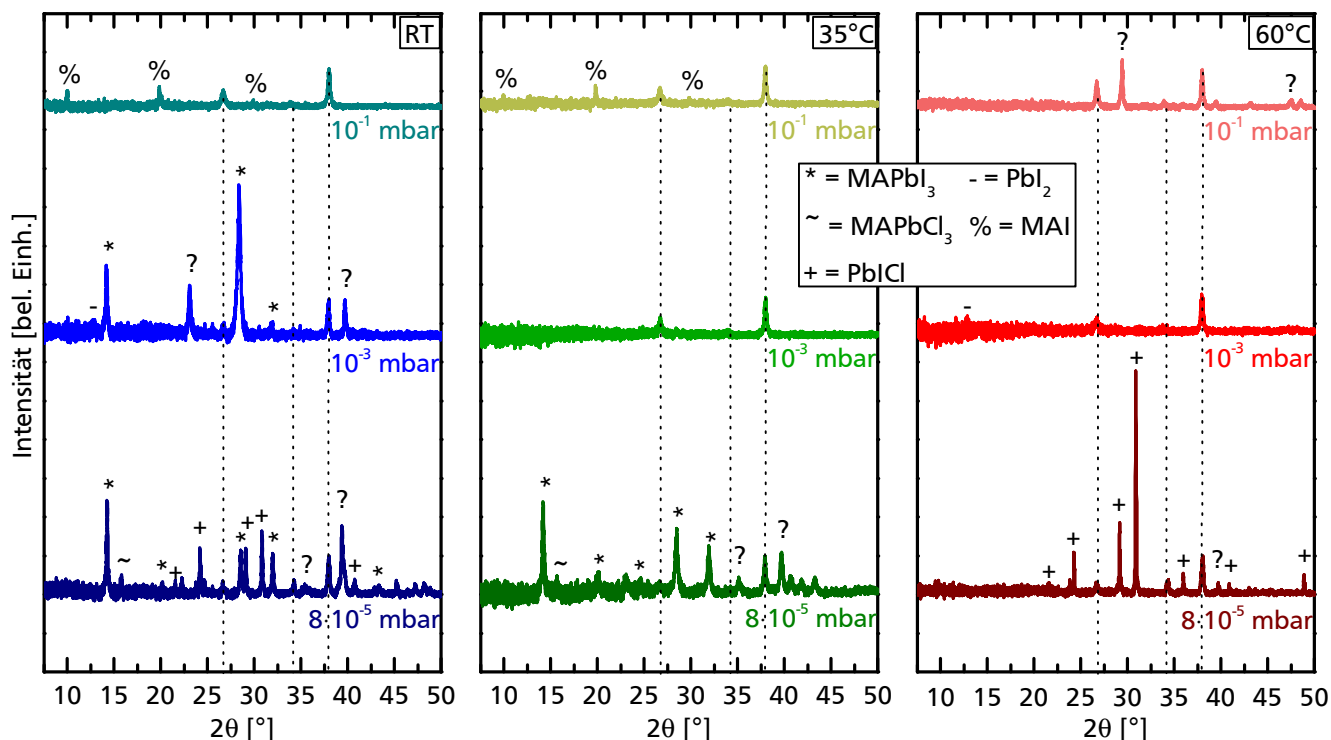


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme der Adsorbatschichten auf Glas/FTO/TiO₂-Substraten, normiert auf den (200) Reflex von FTO. Die PbCl₂-Basisschicht wurde bei verschiedenen P_{N_2} und unterschiedlichen T_{Sub} mit MAI umgewandelt. Die Substratreflexe sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Darüber hinaus sind in den Proben die Phasen MAPbI₃, MAPbCl₃, PbI₂ und MAI zu finden. Ferner gibt es einige unbekannte Reflexe, die nicht identifiziert wurden.

XRD

Die Diffraktogramme der neun Proben aus der $3T_{Sub} \times 3P_{N_2}$ Matrix sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Alle Diffraktogramme sind auf den (200) Reflex des FTO-Substrates normiert und der Untergrund wurde abgezogen. Im Allgemeinen konnten die folgenden kristallinen Phasen festgestellt werden: die Perowskite MAPbI₃ und MAPbCl₃ in ihrer kubischen Modifikation, die gemischte Kristallphase PbI₂, PbI₂ sowie das Ausgangsmaterial MAI. Die verschiedenen Phasen sind in der Abbildung indiziert.

In den RT-Proben treten bei niedrigem und mittlerem Druck MAPbI₃ und PbI₂ auf. Bei niedrigem Druck findet sich darüber hinaus noch die chlorhaltige Perowskitphase MAPbCl₃ sowie das Bleisalz PbI₂. Bei hohem Druck sind neben den Substratreflexen nur MAI-Reflexe zu sehen. Ferner gibt es in den beiden Proben bei niedrigem und mittlerem Druck unbekannte Reflexe. In den 35 °C-Proben sind bei niedrigem Druck ebenfalls die beiden Perowskitphasen MAPbI₃ und MAPbCl₃ zu finden. Bei hohem Druck tritt lediglich MAI auf und in der Probe bei mittlerem Druck ist neben dem Substrat keine kristalline Phase auszumachen. Bei niedrigem Druck finden sich darüber hinaus ebenfalls unbekannte Reflexe. In den 60 °C-Proben bildet bei niedrigem Druck PbI₂ und bei mittlerem Druck PbI₂. Bei hohem Druck bildet sich lediglich eine unbekannte Phase und bei niedrigem Druck sind die gleichen unbekannten Reflexe zu finden wie bei den RT- und 35 °C-Proben.

Im Gegensatz zu dem analogen Experiment in der sequentiellen Deposition sind hier klare Trends in der Verteilung der verschiedenen Phasen in jeder Schicht nur schwer zu erkennen. Dennoch lassen sich aus den relativen Intensitäten der Reflexe einige Tendenzen ableiten:

- PbI_2 tritt nur bei mittlerem Druck und auch nur in relativ geringen Mengen auf.
- Der Anteil der gemischten Phase PbICl nimmt im Vergleich zum Perowskitanteil und im Vergleich zum Substrat mit zunehmendem Druck ab. Den höchsten Anteil an PbICl im Vergleich zum Substrat ist bei 60°C und niedrigem Druck zu finden.
- Der MAPbI_3 -Anteil nimmt bezogen auf den Substratreflex analog zur sequentiellen Deposition mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck ab.
- Der MAPbCl_3 -Anteil nimmt bezogen auf den Substratreflex mit zunehmender Temperatur ab. MAPbCl_3 tritt nur bei niedrigem Druck auf.
- Der Anteil an MAI nimmt bezogen auf den Substratreflex mit zunehmender Temperatur ab und tritt nur bei hohem Druck auf.

Im Vergleich zur sequentiellen Deposition fallen einige Unterschiede auf. Das Ausgangsmaterial PbCl_2 tritt in der Coevaporation in kristalliner Form nicht auf. Stattdessen ist in zwei Proben nicht reagiertes MAI zu finden. Während MAPbI_3 dem Trend aus der sequentiellen Deposition folgt, gilt dies nicht für die Entstehung von MAPbCl_3 . Anders als zuvor ist hier der größte Anteil bei niedrigem Druck zu finden. Bei höherer Temperatur folgt der MAPbCl_3 -Anteil wieder dem vorherigen Trend. Darüber hinaus ist PbI_2 hier anders als zuvor auch in einer RT-Probe zu finden.

Der Reaktionsmechanismus und die Wirkung der variierten Depositionsparameter sind in der Coevaporation offensichtlich anders als in der sequentiellen Deposition. Da die selben Ausgangsmaterialien vorliegen, finden auch die gleichen Reaktionen statt. Allerdings ändern sich die Einflüsse von thermodynamischen und kinetischen Faktoren, sodass sich die Reaktionsgleichgewichte verschieben. Das führt nicht nur zu einer anderen Verteilung der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit der Depositionsparameter, sondern es treten auch andere Phasen auf.

Analog zur sequentiellen Deposition gilt auch bei der Coevaporation, dass nach dem Prinzip von Le Chatelier ein Anstieg der Hintergrunddrucks zur einer geringeren Evaporationsrate von PbCl_2 und MAI bei gleich bleibender Evaporationstemperatur führt. Daraus folgt eine geringere Verfügbarkeit der verdampften Materialien bei höherem Druck. Mit zunehmender Temperatur wird die Desorptionsrate größer, sodass weniger der abgeschiedenen MAI und PbCl_2 -Partikel an der Substratoberfläche haften bleiben. Dadurch verringert sich die Materialverfügbarkeit bei höherer Substrattemperatur.

Auffällig ist, dass zwar MAI im XRD gefunden werden konnte, jedoch kein PbCl_2 . Dafür kann es verschiedene Ursachen geben. Eine Möglichkeit ist, dass sich nicht reagiertes PbCl_2 in einer Form abscheidet, die aufgrund ihrer Kristallitgröße und der damit einhergehenden Reflexverbreiterung im XRD nicht bestimmt werden kann. In der sequentiellen Deposition jedoch hat sich gezeigt, dass die abgeschiedenen PbCl_2 -Schichten im Diffraktogramm sichtbar sind (vgl. Abbildungen 4.3 und 4.7). Entweder reagiert sämtliches verdampfte PbCl_2 in der Coevaporation mit dem verdampften MAI zu den identifizierten Phasen und ist deshalb nicht mit XRD detektierbar, was den MAI-Überschuss bei hohem Druck erklärt. Oder der MAI-Dampf in der Depositionskammer und der somit erhöhte Druck an der Substratoberfläche führt zu einer geringen PbCl_2 -Verfügbarkeit, sodass die abgeschiedenen PbCl_2 -Kristalle zu klein sind, um im XRD sichtbar zu sein.

Im Gegensatz zu PbCl_2 tritt MAI bei hohem Druck im XRD auf. Daraus lässt sich ableiten, dass PbCl_2 empfindlicher auf P_{N_2} reagiert als MAI. Dies erklärt auch der beobachtete Trend in den restlichen Phasen

bei zunehmendem P_{N_2} . Je weniger $PbCl_2$ zur Verfügung steht, desto weniger Phasen können daraus gebildet werden.

REM und EDX

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Tatsache, dass mit XRD lediglich kristalline Phasen bestimmt werden können. REM-Querschnittsaufnahmen im Rückstreumodus zeigen jedoch Schichtdicken von mehreren 100 nm bei Proben, bei denen in den Diffraktogrammen (fast) ausschließlich das Substrat indiziert werden kann. Die Querschnittsaufnahmen der neun Adsorbatschichten der $3T_{Sub} \times 3P_{N_2}$ Matrix sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Von unten nach oben zeigt jeder Querschnitt zunächst das Glassubstrat, FTO, TiO_2 und die Adsorbatschicht. Die Dicke der letzteren ist oben links auf jeder Aufnahme angegeben. Tendenziell wird die Adsorbatschicht mit steigendem P_{N_2} und zunehmender T_{Sub} dünner (mit Ausnahme der 35 °C-Probe bei $8 \cdot 10^{-5}$ mbar). Dabei hat die Kombination aus höheren T_{Sub} und P_{N_2} einen wesentlich größeren Einfluss auf Materialverfügbarkeit und somit auch auf die Schichtdicke als bei der sequentiellen Deposition.

Die Dicke der Adsorbatschicht variiert zwischen 1300 nm bis 20 nm. Das entspricht einem maximalen Dickenunterschied von 1280 nm. In der sequentiellen Deposition beträgt der maximale Dickenunterschied lediglich 190 nm. Berücksichtigt man die Tatsache, dass im Zweistufenprozess bereits eine etwa 150 nm dicke Basisschicht vorgegeben wurde, so wird ersichtlich, dass bei 35 °C und 60 °C jeweils bei hohem Druck die Adsorbatschicht kaum bis gar nicht wächst. Das gleiche Verhalten kann bei der Coevaporation beobachtet werden. Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass der Einfluss der beiden Depositionsparameter T_{Sub} und P_{N_2} auf die Schichtdicke in der Coevaporation deutlich größer ist als in der sequentiellen Deposition.

Die vertikale Verteilung der beobachteten Phasen in der Adsorbatschicht wurden EDX Linienscans über den Querschnitt (von der Adsorbatschicht zum FTO) aufgenommen. Die entsprechenden Spektren von ausgewählten Elementen (Blei, Iod, Chlor und Titan) sind in Abbildung 4.15 für alle neun Proben der $3T_{Sub} \times 3P_{N_2}$ Matrix zu sehen. Die senkrechte Linie in den Spektren markiert das Ende der Adsorbatschicht (links) und den Beginn des Substrats (rechts).

Im Gegensatz zur sequentiellen Deposition ist die Verteilung von Iod und Chlor über den Querschnitt der Adsorbatschicht weitestgehend gleichverteilt. Da die Deposition von MAI und $PbCl_2$ gleichzeitig stattfindet, sind die vorhandenen Phasen wahrscheinlich gleichmäßig über den Querschnitt der Adsorbatschichten verteilt.

Stellt man die REM-Querschnittsaufnahmen in Zusammenhang mit den Diffraktogrammen, so wird ersichtlich, dass zumindest einige der Adsorbatschichten zum Teil aus amorphem Material bestehen. So wurde beispielsweise in der 35 °C-Probe bei mittlerem Druck neben den Substratreflexen im XRD keine weitere kristalline Phase gefunden, im EDX zeigt sich jedoch Chlor, Blei und auch Iod in der Adsorbatschicht. Die Adsorbatschicht muss sich hier also aus Phasen zusammensetzen, die aufgrund ihrer Kristallitgröße im XRD nicht zu bestimmen sind.

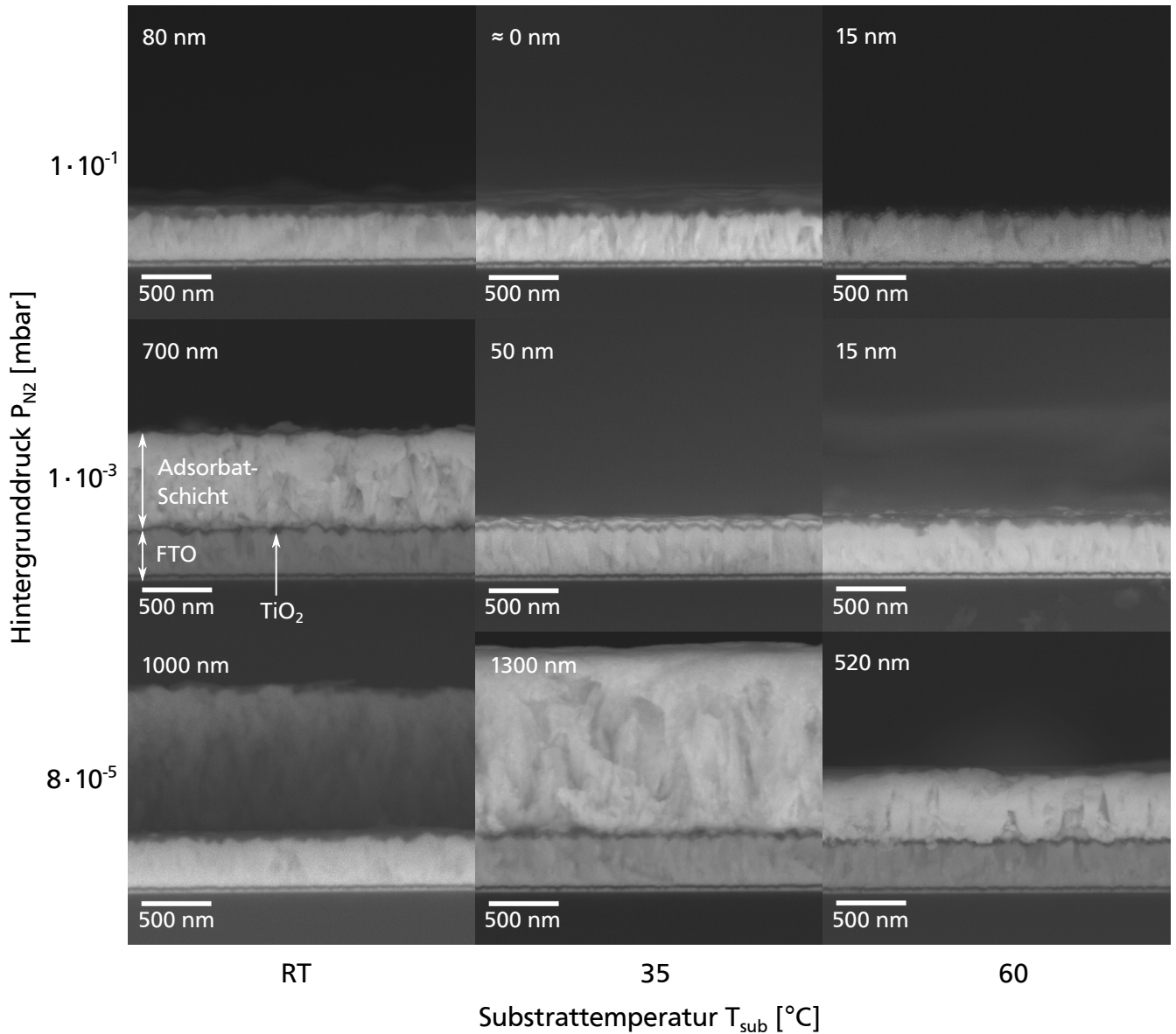


Abbildung 4.14: REM-Querschnittsaufnahmen der Adsorbatschichten auf Glas/FTO/TiO₂-Substraten, aufgenommen in Rückstreumodus. Alle Proben wurden unter verschiedenem P_{N_2} und variiertem T_{Sub} mit MAI im Coevaporationsprozess umgewandelt. Von unten nach oben zeigen die Aufnahmen Glas, FTO, TiO₂ und die Adsorbatschicht. Die Aufnahmen zeigen tendenziell eine Dickenreduktion der Adsorbatschicht (in der oberen rechten Ecke jeder REM-Aufnahme) mit zunehmender T_{Sub} und höherem P_{N_2} .

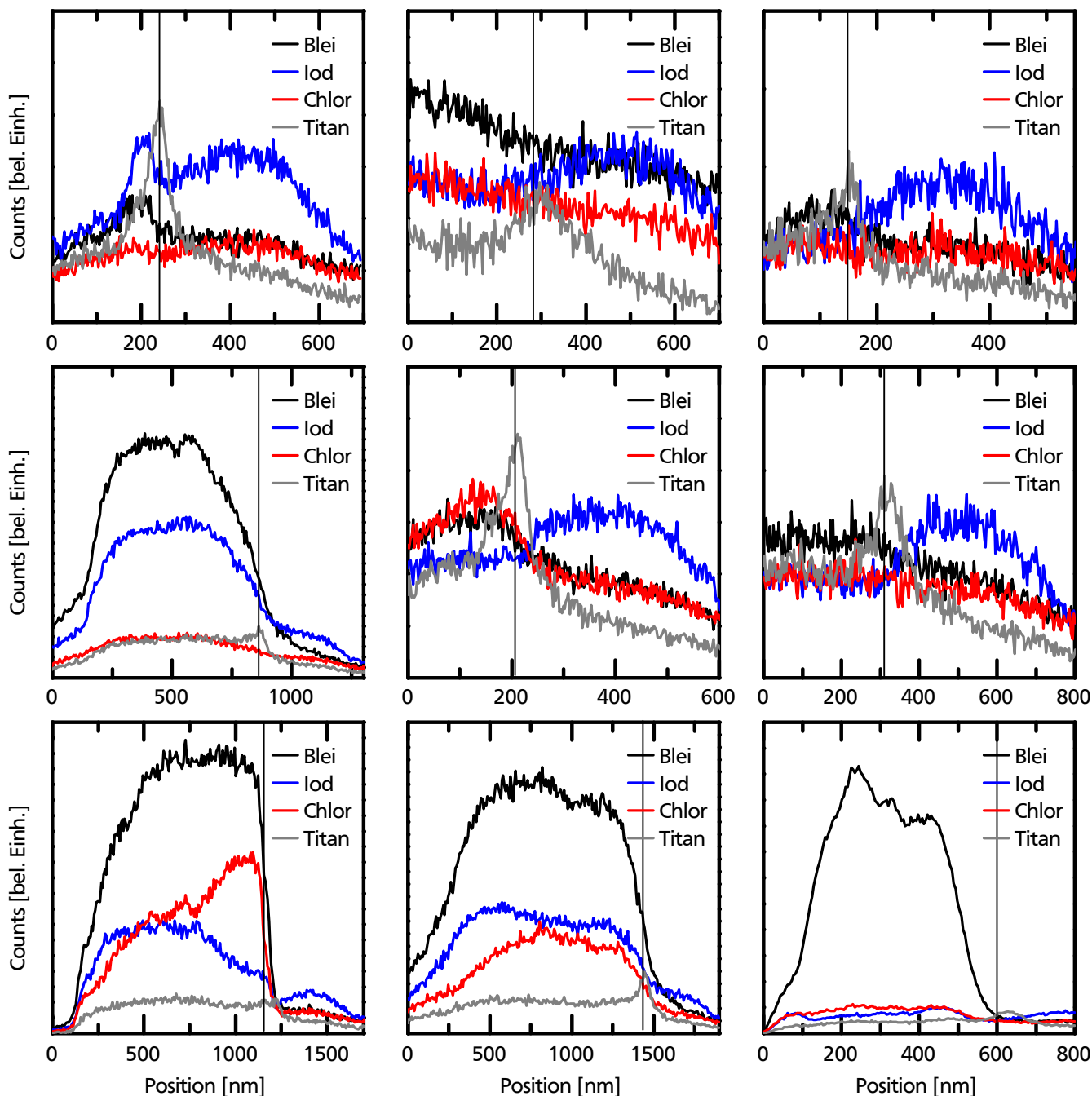


Abbildung 4.15: EDX-Linienscans über den Querschnitt der Adsorbatschichten aus dem Coevaporationsprozess. Die Schichten wurden von der Adsorbatschicht über TiO_2 zum FTO-Substrat gescannt (von links nach rechts). Die senkrechten schwarzen Linien in jedem Scan zeigen die Grenze zwischen Adsorbatschicht und TiO_2 .

4.3.2 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Hauptunterschied der Coevaporation zur sequentiellen Deposition der starke Einfluss von insbesondere P_{N_2} auf die Verfügbarkeit von $PbCl_2$ ist. Daraus folgt die allgemein geringere Perowskitbildung insbesondere bei größerer T_{Sub} und höherem P_{N_2} . Darüber hinaus scheinen sich bei der Coevaporation mehr amorphe Phasen zu bilden. Der bei MAI und $PbCl_2$ als Ausgangsmaterialien komplexe Reaktionsmechanismus steht hier offenbar der effizienten Perowskitbildung entgegen. Das zeigt sich auch im Vergleich zur Coevaporation von PbI_2 und MAI, die in Kapitel 3 diskutiert wurde: Der einfache Reaktionsmechanismus von PbI_2 und MAI lässt nur wenige Nebenphasen zu. Bei ausreichend hohem MAI-Partialdruck lässt sich der Anteil an PbI_2 in der Adsorbatschicht stark reduzieren, wenn auch nicht vollständig eliminieren.

Dennoch haben die Solarzellen auf FTO/ TiO_2 und ITO/ TiO_2 kaum Effizienz ergeben. Dass die Verwendung von C_{60} zwischen TiO_2 und Absorberschicht die Effizienz auf bis zu 10,79 % steigern konnte, lässt auf Probleme an der Grenzfläche schließen. Daher wird im nächsten Kapitel genauer auf die Grenzflächen zwischen Perowskit und den angrenzenden Schichten TiO_2 und spiro-MeOTAD eingegangen.



5 Grenzflächen

Für die Funktionsweise der Solarzelle sind die Grenzflächen zwischen den Schichten von entscheidender Bedeutung. An der Grenzfläche zwischen Perowskit und Elektronentransportschicht ETL sollen Löcher daran gehindert werden, in die ETL einzudringen. Analog soll die Grenzfläche zwischen Perowskit und Lochtransportschicht HTL Elektronen blockieren. Das heißt, dass die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen großen Einfluss auf die Qualität der Solarzelle, wie z.B. die maximal erreichbare Photospannung haben. Daher liegt der Fokus dieses Kapitels auf den beiden Grenzflächen zwischen Perowskit und TiO_2 sowie zwischen Perowskit und spiro-MeOTAD.

5.1 TiO_2 /Perowskit-Grenzfläche

Das TiO_2 hat in der Perowskitsolarzelle die Funktion eines selektiven Kontaktes. An der Grenzfläche zwischen TiO_2 und Perowskit sollen Elektronen leicht ins TiO_2 wechseln können, Löcher hingegen sollen hier eine möglichst große Barriere vorfinden, um Ladungstrennung zu gewährleisten.

5.1.1 Bestimmung der Modifikation TiO_2

Für die zuverlässige Bestimmung der Bandstruktur sind Kenntnisse über die Bandlücke und die damit verbundene Modifikation des verwendeten TiO_2 notwendig. Die Bestimmung der Modifikation von TiO_2 kann sowohl mit Raman-Messungen als auch über XPS erfolgen.

Die Raman-Messung wurde nach dem Grenzflächenexperiment von Benjamin Juretzka durchgeführt. Das Raman-Spektrum ist in Abb. 5.1 links dargestellt und zeigt Raman-Linien bei 145 cm^{-1} , 198 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 518 cm^{-1} und 639 cm^{-1} . Diese Positionen stimmen gut mit Literaturwerten für Anatas überein und unterscheiden sich deutlich von den Positionen der Raman-Linien von Rutil [110, 111]. Zum Vergleich ist die Raman-Messung von Konrad Schwanitz¹ aus seiner Dissertation von Anatas und Rutil in Abb. 5.1 unten zu sehen [111]. Daraus kann abgeleitet werden, dass das hier verwendete TiO_2 in Anatas-Modifikation vorliegt.

Als weiterer Nachweis wurden die XP Spektren von TiO_2 aus dem Grenzflächenexperiment ausgewertet. Dabei ist zu beachten, dass die Spektren von TiO_2 erst nach der Reinigung des Substrates mit einem O_2 -Plasma aufgenommen wurden.

Nach Pfeifer *et al.* [112] unterschieden sich Anatas und Rutil im XP Spektrum insbesondere durch zwei Merkmale: In der Form des Valenzbandes und im Abstand in der Bindungsenergie zwischen Valenzband und Rumpfniveaus.

Das Valenzband von TiO_2 setzt sich aus einer Überlagerung von bindenden und nicht-bindenden Zuständen der O 2p- und Ti 3d-Orbitale zusammen [113, 114]. Die verschiedene Geometrie von Anatas und Rutil zeigt sich auch in der Zusammensetzung des Valenzbandes: Bei Anatas ist der Beitrag der nicht-bindenden Zustände bei niedrigerer Bindungsenergie geringer als bei Rutil. Abbildung 5.2 rechts zeigt die Valenzbänder von Rutil (oben) und Anatas (unten) im XP Spektrum (entnommen aus der Diplomarbeit von Verena Pfeifer²). Links in Abbildung 5.2 ist das XP Spektrum von TiO_2 zu sehen, das im

¹ ehemals Arbeitsgruppe Oberflächenforschung

² ehemals Arbeitsgruppe Oberflächenforschung

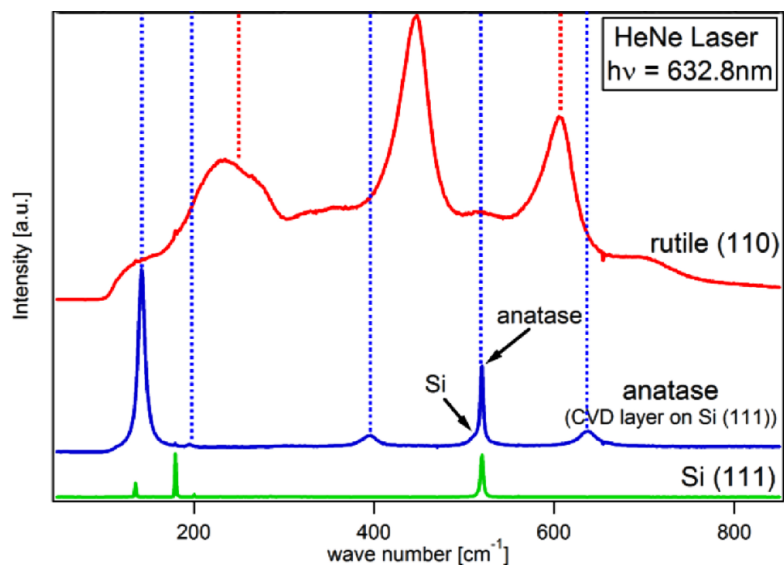
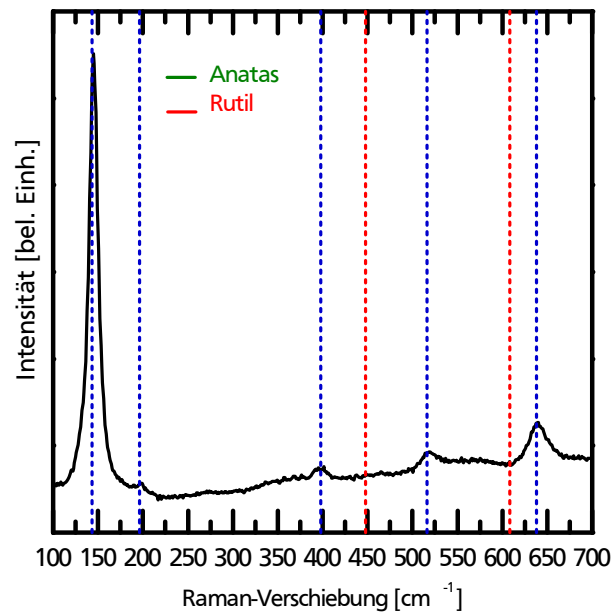


Abbildung 5.1: Oben: Raman-Messung der für die Messung der Grenzfläche TiO_2 /Perowskit verwendeten Probe. Unten: Zum Vergleich ist die von Konrad Schwanitz in seiner Dissertation gemessene Raman-Verschiebung für Anatase gezeigt [111].

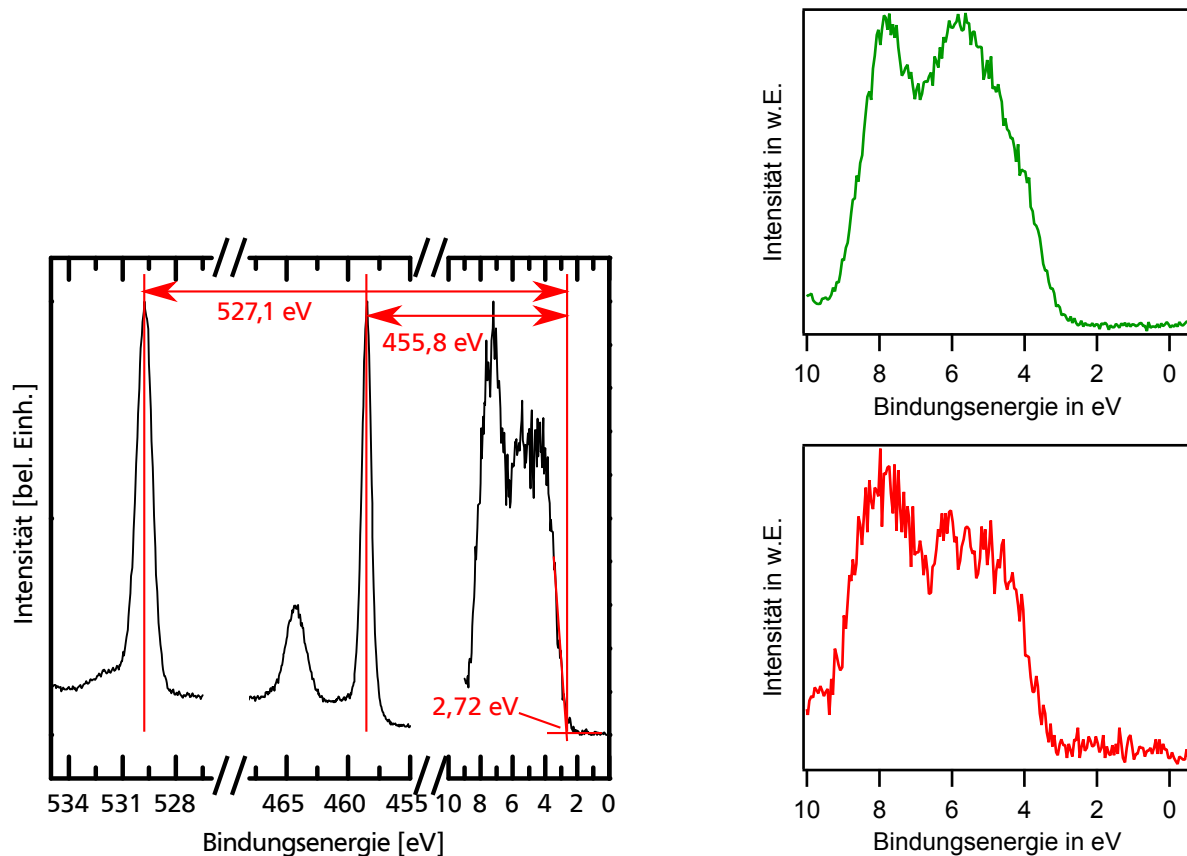


Abbildung 5.2: Links: XP Spektrum des im Grenzflächenexperiment verwendeten TiO₂. Rechts: Zum Vergleich sind die Valenzbandspektren von Verena Pfeifer aus ihrer Diplomarbeit gezeigt. Oben ist Rutil zu sehen, unten Anatase.

Rahmen dieser Dissertation aufgenommen wurde. Die Form des Valenzbandes ähnelt der von Anatase aus den Experimenten von Verena Pfeifer. Die Emission bei niedrigerer Bindungsenergie ist deutlich schwächer als bei höherer Bindungsenergie.

Da die Abstände zwischen Valenzband und der Rumpfniveaus von O 1s ($\Delta E_{O1s,VB}$) und Ti 2p_{3/2} ($\Delta E_{Ti2p,VB}$) Materialkonstanten sind, können sie ebenfalls für die Unterscheidung der TiO₂-Modifikation genutzt werden. Pfeifer *et al.* geben die Abstände mit $\Delta E_{O1s,VB} = (527,2 \pm 0,1)$ eV und $\Delta E_{Ti2p,VB} = (456,0 \pm 0,1)$ eV für Anatase an (für Rutile sind sie jeweils 0,4 eV größer) [112]. Abbildung 5.2 links zeigt die Abstände für die hier vorliegende TiO₂-Schicht: $\Delta E_{O1s,VB} = 527,1$ eV und $\Delta E_{Ti2p,VB} = 455,8$ eV. Damit liegen sie in dem für Anatase bekannten Bereich.

Ein weiterer Unterschied zwischen Anatase und Rutile ist die Position des Valenzbandmaximums VBM. Thomas *et al.* [114] finden das VBM von Anatase und Rutile jeweils bei 3,0 eV, während es nach Pfeifer *et al.* jeweils bei 3,2 eV bis 3,3 eV und 2,9 eV bis 3,1 eV liegt. Dabei wurden die TiO₂-Substrate vor der Messung bei Thomas *et al.* durch Argon-Sputtern und Tempern und bei Pfeifer *et al.* durch Tempern in einer Sauerstoffatmosphäre von Adsorbaten gereinigt. Die in dieser Arbeit verwendeten TiO₂-Schichten wurden im DAISY-Sol mit einem O₂-Plasma behandelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Die Position des VBM der hier verwendeten TiO₂-Schicht liegt bei 2,72 eV (siehe Abb. 5.2) und ist somit um etwa 0,4 eV bis 0,5 eV in Richtung niedrigere Bindungsenergien verschoben. Auch die Position der Ti 2p_{3/2} und O 1s Emissionen bei 458,5 eV und 529,8 eV sind in die gleiche Richtung verschoben, jedoch um etwa 0,8 eV im Vergleich zu XPS-Daten aus der Arbeitsgruppe [115, 116], bei denen Argon-Sputtern

als Reinigungsschritt verwendet wurde. Eine Ursache für diese Verschiebung liegt daher vermutlich in der O₂-Plasma Behandlung. Während der Behandlung der TiO₂-Oberfläche werden nicht nur Verunreinigungen entfernt, sondern auch Hydroxygruppen und O₂ adsorbiert. Dabei kann es zur Ausbildung eines Dipols oder durch Reduktion von O₂ zu O₂⁻ zu einer Bandverbiegung zu niedrigeren Bindungsenergien an der Oberfläche kommen. Dadurch verschiebt sich das gesamte XP Spektrum zu niedrigeren Bindungsenergien. XPS-Messungen von Dr. Chittaranjan Das und Tim Hellmann an anderen Proben vor und nach O₂-Plasma Behandlung zeigen eine Verschiebung des Spektrums in Folge des Reinigungsschrittes um etwa 0,2 eV bis 0,4 eV.

Darüber hinaus konnte aufgrund von technischen Problemen bei diesem Experiment die Kalibrierung nicht wie gewöhnlich an mehreren Metallen durchgeführt werden, sondern war auf die Position des VBM von Gold und dessen Emissionslinie Au 4f_{7/2} beschränkt. Dadurch konnten Emissionslinien insbesondere bei höheren Bindungsenergien nicht ordnungsgemäß kalibriert werden und sind um bis zu 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

Zusammenfassend ergibt sich hier Anatas als die im Grenzflächenexperiment vorliegende Modifikation von TiO₂.

5.1.2 Bestimmung der Bandlücke TiO₂

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke von TiO₂ wurde ein ITO/TiO₂-Substrat verwendet, welches nicht für das Grenzflächenexperiment genutzt wurde. Daran wurden Transmission und Absorption gemessen und aus den Ergebnissen ein Tauc-Plot erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Im Bereich des sichtbaren Lichts nimmt die Absorption des Materials stark ab und fällt auf unter 10 %. In diesem Bereich soll das Licht das ITO/TiO₂-Substrat durchdringen und im Perowskit absorbiert werden. Aus dem Tauc-Plot ergibt sich die Bandlücke von TiO₂ zu 3,38 eV. Dieser Wert stimmt gut mit Literaturwerten für die optische Bandlücke von dünnen, aufgespritzten TiO₂-Schichten überein [117–119].

Aus den XPS-Daten sowie den Ergebnissen aus der UV/Vis-Messung lässt sich das Banddiagramm von TiO₂ erstellen. Entsprechend der Ergebnisse aus XPS- und Raman-Messungen wird von Anatas als TiO₂-Modifikation ausgegangen. Da aufgrund des O₂-Plasmas das TiO₂-Spektrum aus XPS gegenüber der aus der Literatur zu erwartenden Position verschoben ist, wird für die Valenzbandposition im Volumen-Material ein Wert von 3,22 eV angenommen. Dieser Wert entspricht sowohl den Literaturwerten [112] als auch den von Dr. Chittaranjan Das gemessenen Werten an Anatas vor O₂-Plasma. Abbildung 5.4 zeigt links das Banddiagramm von TiO₂ im Volumen-Material. Dies entspricht der Situation vor O₂-Plasma. Durch das O₂-Plasma wird an der Oberfläche der TiO₂-Schicht eine Bandverbiegung von etwa 0,5 eV nach oben induziert (siehe Abb. 5.4 rechts). Damit ist die Bandverbiegung etwas größer als in den zuvor erwähnten Messungen von Dr. Chittaranjan Das und Tim Hellmann, lässt sich aber mit den hier vorliegenden XPS-Daten motivieren (siehe Grenzflächenexperiment).

5.1.3 Bestimmung der Bandlücke von MAPbI₃

Zur Bestimmung der Bandlücke von MAPbI₃ wurden ebenfalls Transmission und Absorption gemessen und ein Tauc-Plot erstellt (siehe Abbildung 5.5). Für die Messung wurde ein ITO/TiO₂/Perowskit-Substrat verwendet, das nicht bei den Grenzflächenexperimenten zum Einsatz kam. Die Dicke der Perowskitschicht betrug etwa 300 nm und wurde von Max Stöhr über Coevaporation von PbI₂ und MAI hergestellt. Die Absorption des Materials beträgt im sichtbaren Bereich des Lichts bis zu etwa 80 %, sodass die auftreffenden Photonen absorbiert werden und Ladungsträgerpaare erzeugen können. Bei

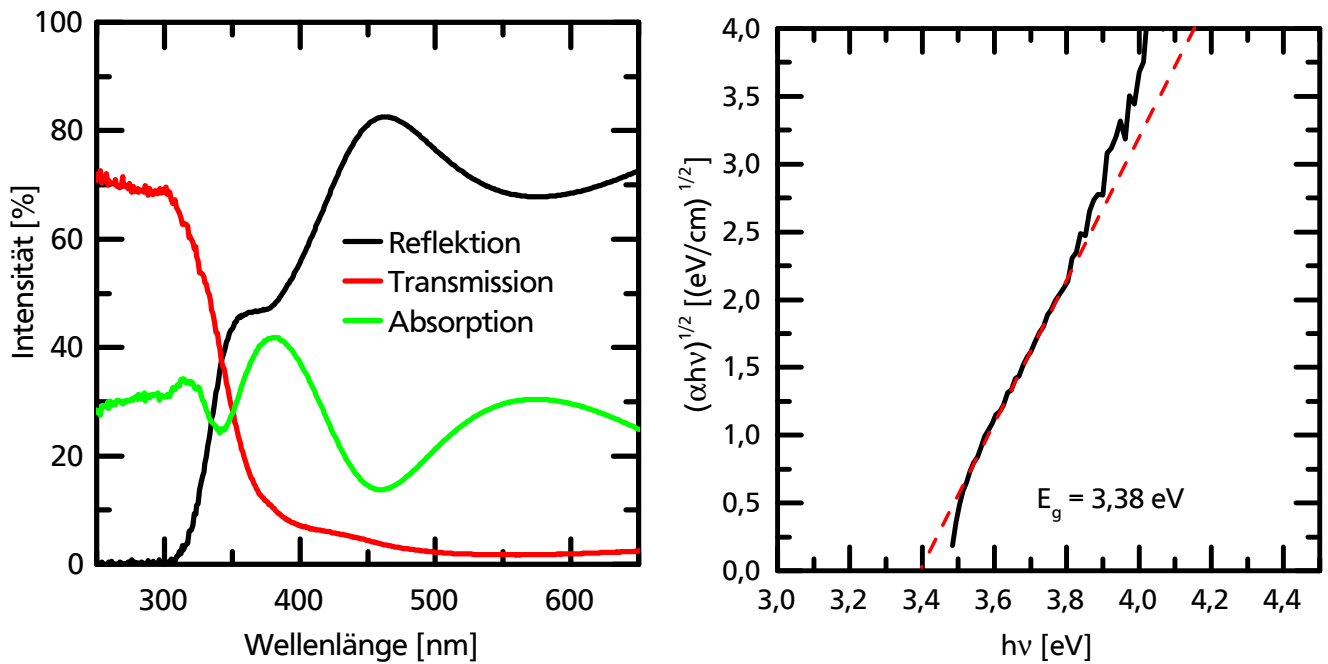


Abbildung 5.3: Links: Optische Messungen einer TiO_2 -Schicht auf einem ITO-Substrat. Die Absorption wurde aus Reflektion und Transmission errechnet. Rechts: Tauc-Plot, der sich aus den optischen Messungen ergibt.

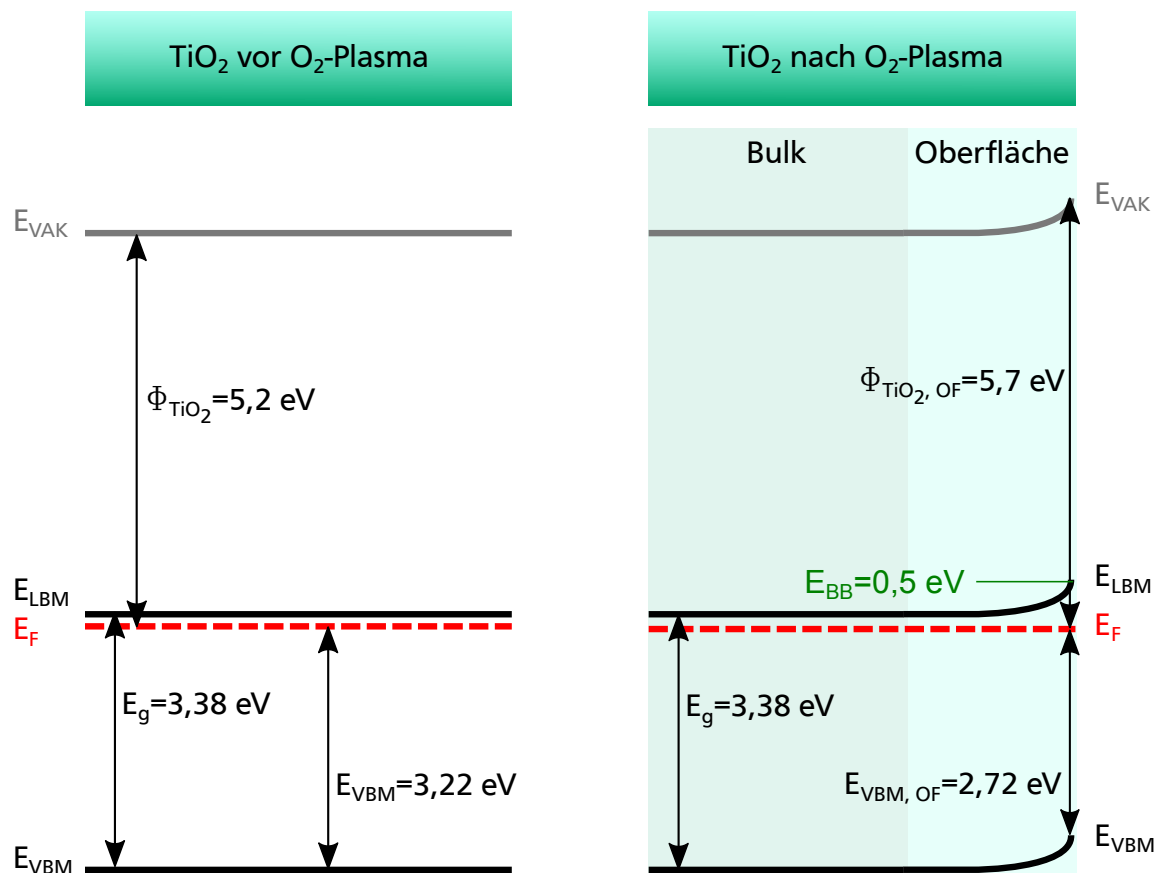


Abbildung 5.4: Banddiagramm von TiO_2 vor O_2 -Plasma Behandlung (links) und danach (rechts). Durch das O_2 -Plasma entsteht eine Bandverbiegung im Bereich der Oberfläche von etwa 0,5 eV.

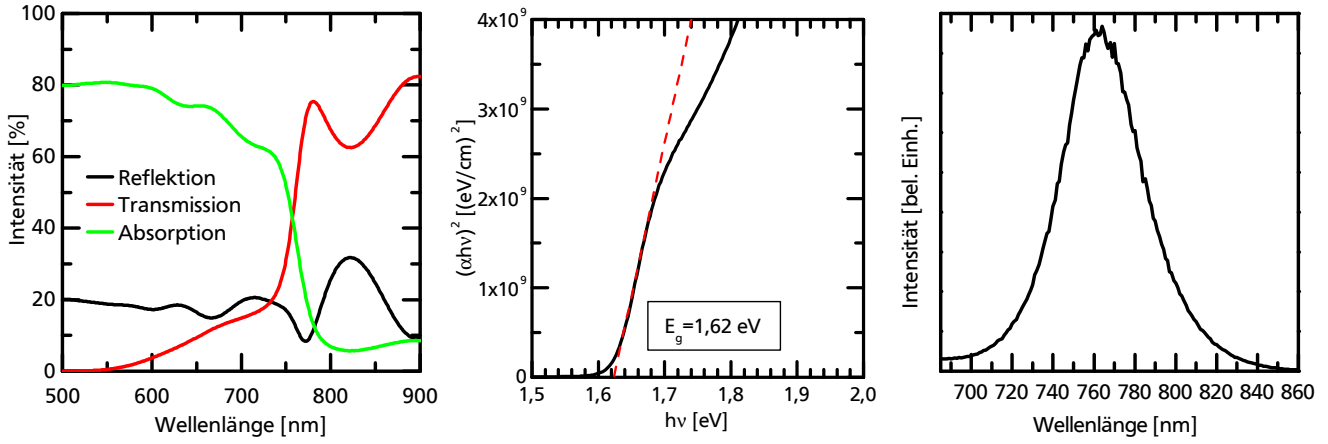


Abbildung 5.5: Links: Optische Messungen einer Perowskitschicht, die mit Coevaporation von PbI_2 und MAI hergestellt wurde. Die Absorption wurde aus Reflektion und Transmission errechnet. Mitte: Tauc-Plot, der sich aus den optischen Messungen ergibt. Rechts: PL-Messung der selben Perowskitschicht.

einer eingestrahlten Wellenlänge von etwa 750 nm nimmt die Absorption stark ab und die Transmission zu. Im infraroten Bereich ist die Energie der Photonen nicht mehr groß genug, um die Bandlücke des Perowskiten zu überwinden, sodass das Material hier lichtdurchlässig wird. Aus dem Tauc-Plot ergibt sich die optische Bandlücke zu 1,62 eV. Darüber hinaus wurde am selben Substrat eine PL-Messung durchgeführt. Das PL-Spektrum ist in Abbildung 5.5 rechts zu sehen. Die Lage des PL-Maximums bei 763,66 nm entspricht einer Energie für die optische Bandlücke von 1,62 eV und ist somit identisch mit der aus dem Tauc-Plot ermittelten Bandlücke.

5.1.4 Anderson-Modell

Zunächst soll die elektronische Situation von TiO_2 und Perowskit vor Kontaktbildung betrachtet werden. Für TiO_2 ist das Banddiagramm bereits erstellt worden (siehe Abb. 5.4). Die Ionisationsspotentiale I_p und Elektronenaffinitäten χ sind unabhängig von einer Bandverbiegung an der Oberfläche und lassen sich aus den mit XPS, UPS und UV/Vis ermittelten Daten für TiO_2 und Perowskit errechnen:

$$I_p(\text{TiO}_2) = E_{\text{VBM}}(\text{TiO}_2) + \Phi_{\text{TiO}_2} = 8,4 \text{ eV} \quad (5.1)$$

$$I_p(\text{MAPbI}_3) = E_{\text{VBM}}(\text{MAPbI}_3) + \Phi_{\text{MAPbI}_3} = 5,9 \text{ eV} \quad (5.2)$$

$$\chi(\text{TiO}_2) = I_p(\text{TiO}_2) - E_g(\text{TiO}_2) = 5,02 \text{ eV} \quad (5.3)$$

$$\chi(\text{MAPbI}_3) = I_p(\text{MAPbI}_3) - E_g(\text{MAPbI}_3) = 4,28 \text{ eV} \quad (5.4)$$

Die Situation vor Kontaktbildung ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Aus der Differenz der Ionisationsspotentiale von TiO_2 und Perowskit ergibt sich nach dem Anderson-Modell eine Valenzbanddiskontinuität von 2,5 eV. Diese Barriere hindert den größten Teil der Löcher daran, vom Perowskit ins TiO_2 zu gelangen. Die Leitungsbanddiskontinuität berechnet sich aus der Differenz der Elektronenaffinitäten zu 0,74 eV. Das würde einen Spannungsverlust für die Solarzelle bedeuten, da die maximal erreichbare Spannung durch die maximale Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus beschränkt ist. Das Anderson-Modell stößt hier allerdings an seine Grenzen: Die Vorhersage über einen möglichen Dipol, der die Leitungsbanddiskontinuität verringern und somit die maximale Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus vergrößern kann, ist nicht

Tabelle 5.1: Experimentelle Details beim Grenzflächenexperiment TiO₂/Perowskit.

Depositionsdauer [s]	Depositionsdauer gesamt [s]	MAI-Temperatur [°C]	PbI ₂ -Temperatur [°C]
1	1	100	280
2	3	100	280
4	7	100	280
16	23	100	280
60	83	100	267
240	323	130	267

variiert wurde. Die genauen Temperaturen bei jedem Depositionsschritt sowie die Depositionsdauern sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Abbildung 5.7 zeigt XP Spektren der Rumpfniveaus von I 3d, O 1s, Ti 2p, N 1s, C 1s und Pb 4f nach jedem Depositionsschritt. Die untersten Spektren zeigen das ITO/TiO₂-Substrat nach O₂-Plasma. Es ist zu erkennen, dass der Reinigungsschritt das Substrat vollständig von organischen Verunreinigungen befreit hat. Die darüber liegenden Spektren wurden nach jedem Depositionsschritt von Perowskit aufgenommen. Die Intensität der O und Ti Rumpfniveaus nimmt mit zunehmender Depositionszeit ab, während die Intensität von I, N, C und Pb zunimmt. Nach einer Depositionszeit von 323 s ist die Perowskitschicht vollständig geschlossen und es können keine Emissionslinien von TiO₂ mehr identifiziert werden.

Bei O und Ti ist mit zunehmender Adsorbat-Dicke eine Verschiebung des Emissionsmaximums um 0,65 eV zu höheren Bindungsenergien feststellbar, was an der Grenzfläche im TiO₂ auf eine Bandverbiegung nach unten zu höheren Bindungsenergien hinweist. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus der Betrachtung des Anderson-Modells. Auffällig ist der vergleichsweise große Sprung der O 1s und Ti 2p Linien von etwa 0,5 eV nach dem ersten Depositionsschritt. Er deutet darauf hin, dass die durch das O₂-Plasma induzierte Bandverbiegung an der Oberfläche von TiO₂ etwa 0,5 eV beträgt und hier die Bänder wieder die ursprüngliche Position im Volumen-Material einnehmen.

Die Emissionslinien von N 1s und C 1s zeigen in den ersten Schritten ein zweites Rumpfniveau bei niedrigeren Bindungsenergien. Die Emissionen bei etwa 402,3 eV bzw. 286,3 eV jeweils für N 1s und C 1s resultieren aus der im Perowskit enthaltenen CH₃NH₃⁺-Phase. Die Nebenemission in N 1s bei etwa 400 eV kann verschiedene Ursachen haben. Sie kann aus verschiedenen N-haltigen Phasen wie z.B. NH₂ oder CH₃NH₂ resultieren [120–122]. Da MAI in seinen Zersetzungsprodukten CH₃I, NH₃, HI und CH₃NH₂ vorliegt³, ist das Vorkommen von NH₂ in der Adsorbatschicht unwahrscheinlich. NH₃ ist wenig reaktionsfreudig und daher vermutlich auch nicht in der Schicht zu finden [123]. Daraus folgt, dass die Emission bei etwa 400 eV mit hoher Wahrscheinlichkeit CH₃NH₂ zugeordnet werden kann, das an der Grenzfläche zu TiO₂ vorliegt und möglicherweise auch an TiO₂ gebunden ist [124]. Im C 1s Spektrum kann die Nebenemission bei etwa 285 eV einer CH₃I-Verbindung zugeordnet werden [123]. Bei einer Depositionszeit von 83 s ist diese Nebenemission vollständig verschwunden und nur die vom Perowskit stammenden Rumpfniveaus sind detektierbar.

Auch in der Literatur wird beschrieben, dass die Nebenemissionen mit zunehmender Perowskitdicke bzw. Umwandlungszeit verschwinden [122, 123]. Der reine Perowskit entsteht demnach nicht zu Beginn der Deposition, sondern wird aus Nebenphasen gebildet, die mit zunehmender Adsorbatdicke im späteren Verlauf der Grenzflächenbildung wieder verschwinden. Die Position der Hauptemissionen von N 1s

³ Siehe Diskussion des Reaktionsmechanismus in Kapitel 4.2 und Massenspektrum in Abbildung 7.6.

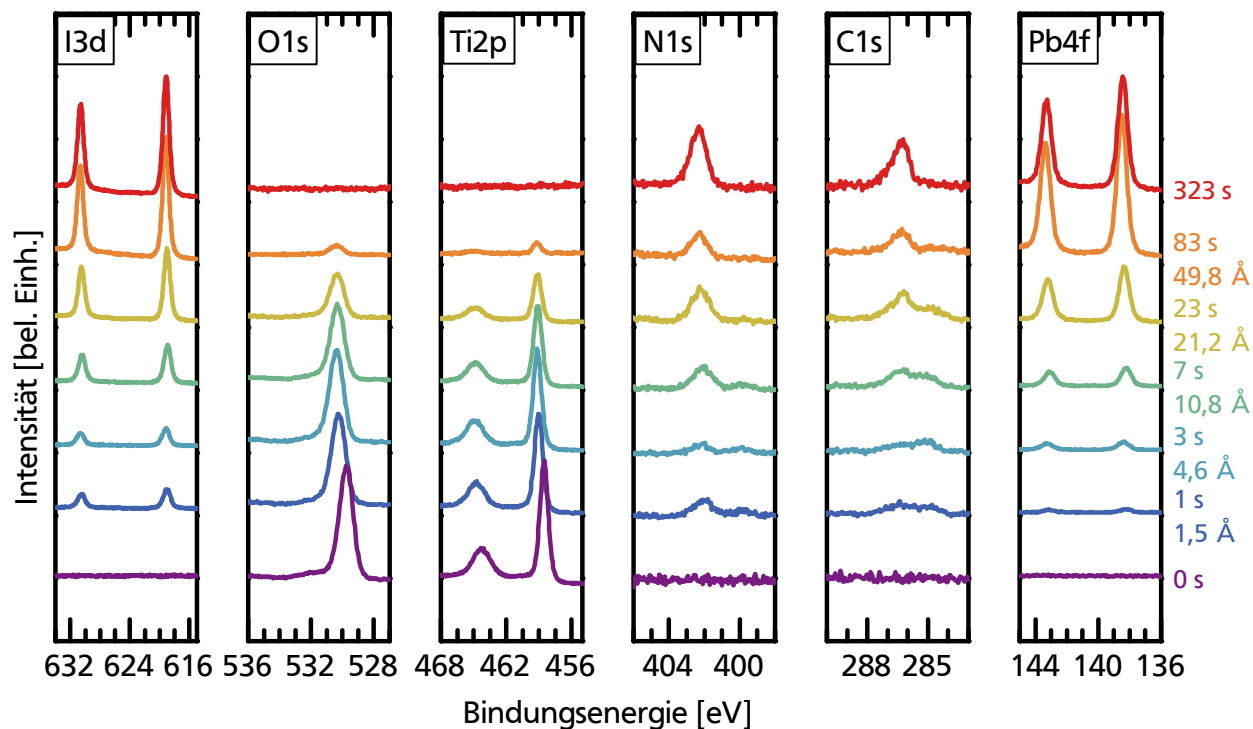


Abbildung 5.7: XP Spektren der Rumpfniveaus von I 3d, O 1s, Ti 2p, N 1s, C 1s und Pb 4f, aufgenommen nach jedem Depositionsschritt. Rechts ist jeweils die Depositionsdauer und die Dicke der Perowskitschicht angegeben.

und C 1s sowie der Rumpfniveaus von I 3d und Pb 4f verschiebt sich von der ersten Deposition bis zur vollständig ausgebildeten Perowskitschicht um etwa 0,15 eV zu höheren Bindungsenergien.

Aus der Dämpfung der integralen Intensitäten der Emissionslinien von Ti 2p und O 1s lässt sich die Dicke der Adsorbatschicht berechnen. In Abbildung 5.8 links sind die normierten integralen Intensitäten der Substrat-Emissionslinien logarithmisch über der Depositionszeit aufgetragen. Die in den ersten Depositionsschritten stark abfallende Intensität lässt auf ein Schichtwachstum bei geringer Dicke der Perowskitschicht in den ersten Depositionsschritten schließen. Die Wachstumsrate r_1 beträgt hier etwa 1,54 Å/s. Mit zunehmender Depositionszeit deutet die geringere Dämpfung der Intensität auf Inselwachstum hin, wobei sich die Wachstumsrate r_2 auf etwa 0,65 Å/s verringert. Die aufgedampfte Schicht wächst also im Stranski-Krastanov-Modus auf TiO₂ auf. Bei einer Depositionszeit von 83 s ändern sich die Depositionsbedingungen, sodass ab diesem Zeitpunkt die Dämpfung der Intensität auch von der höheren Depositionsrate der Ausgangsmaterialien beeinflusst wird. Da in den letzten beiden Depositionsschritten die Tiegeltemperaturen von PbI₂ und im letzten Schritt auch von MAI angepasst wurden, ist hier die korrekte Schichtdickenbestimmung kaum bzw. gar nicht möglich.

Die Spektren von VBM und SEK sind in Abbildung 5.8 rechts zu sehen. Aus der Position der SEK im untersten Spektrum ergibt sich eine Austrittsarbeit im TiO₂ von 5,7 eV. In der Literatur wird für Anatas üblicherweise ein geringerer Wert von etwa 5,1 eV bis 5,2 eV beschrieben [125, 126]. Der Grund hierfür liegt vermutlich, wie zuvor diskutiert, im O₂-Plasma Reinigungsschritt. Für MAPbI₃ berechnet sich die Austrittsarbeit aus der SEK im obersten Spektrum zu 4,35 eV. Damit deckt sich die Austrittsarbeit im Perowskit gut mit Literaturangaben, wo sie bei Werten zwischen 4,0 eV bis 4,85 eV liegt [127, 128]. Nach Olthof *et al.* [122] hängt die Austrittsarbeit von MAPbI₃ vom darunter liegenden Substrat ab. Auf TiO₂ nimmt sie Werte aus dem unteren Bereich dieser Spanne an [127, 129].

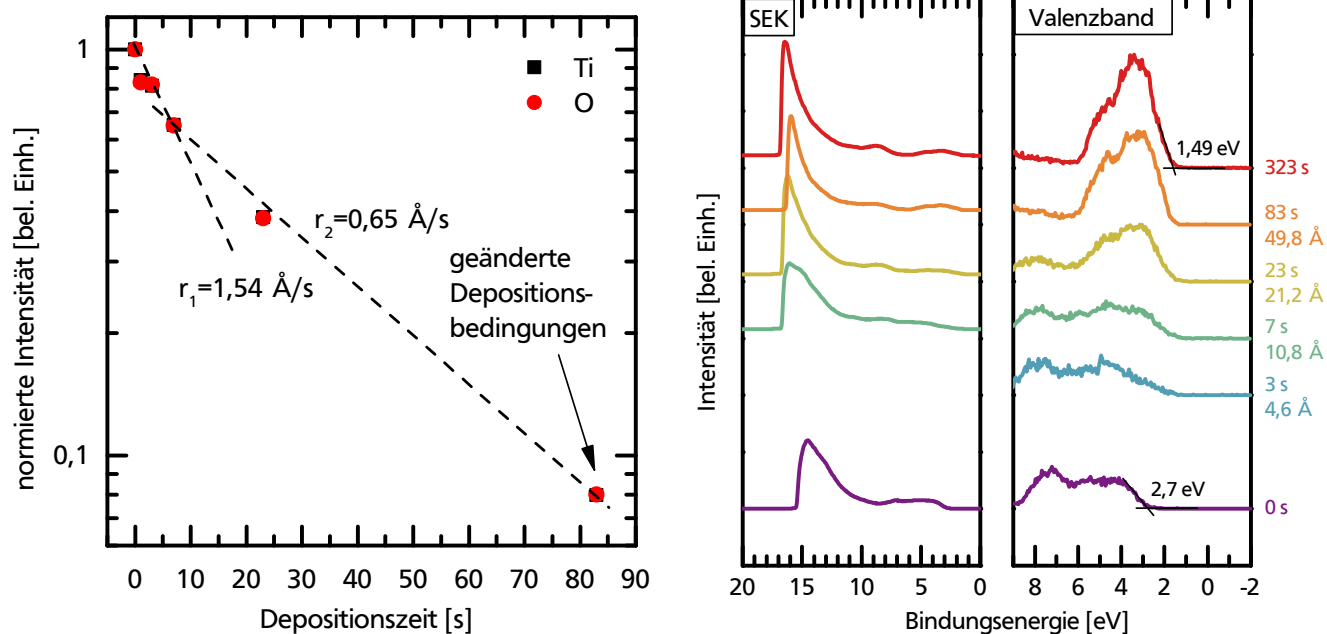


Abbildung 5.8: Links: Normierte Intensität der $\text{Ti } 2p_{3/2}$ - und $\text{O } 1s$ -Niveaus logarithmisch aufgetragen über der Depositionszeit. Rechts: XP Spektren des Valenzbandes und UP Spektren der Sekundärelektronenkante.

Die Position des VBM von TiO_2 an der Materialoberfläche ergibt sich aus dem untersten Spektrum zu 2,7 eV. Das VBM von Perowskit kann am obersten Spektrum abgelesen werden und liegt bei 1,5 eV. Wie sich die Position des VBM von TiO_2 und Perowskit im Laufe des Experiments verhält, lässt sich nicht aus den VBM Spektren ableiten, da diese aus einer Überlagerung der Emissionen von TiO_2 und Perowskit bestehen. Aus den Positionen von $\text{Ti } 2p$ und $\text{O } 1s$ lässt die Position des VBM von TiO_2 im Verlauf des Experiments berechnen. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass der Abstand zwischen Rumpfniveau und VBM konstant und somit die Veränderung der Position des VBM gleich der Verschiebung der zugehörigen Rumpfniveaus ist. Für Perowskit wird das VBM analog berechnet. Abb. 5.9 zeigt die relativen Verläufe der Valenzbänder von TiO_2 und Perowskit sowie die Veränderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Depositionszeit.

In Abb. 5.9 ist der große Sprung von 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien von TiO_2 im ersten Depositionsschritt deutlich zu erkennen. In den nachfolgenden Schritten verschiebt sich das Valenzband nur noch um weitere 0,15 eV zu höheren Bindungsenergien. Dabei ist der relative Verlauf der Bindungsenergie von $\text{Ti } 2p$ und $\text{O } 1s$ identisch. Das zeigt, dass das TiO_2 während der Deposition des Adsorbats stabil bleibt und sich nicht zersetzt. Für den Perowskit hingegen zeigt Abb. 5.9 insbesondere in den ersten Depositionsschritten unterschiedliche Positionen des VBM für die verschiedenen Emissionslinien (bis zu 0,2 eV). Unter Berücksichtigung der Nebenemissionen bei $\text{N } 1s$ und $\text{C } 1s$ in den ersten Schritten lässt dies darauf schließen, dass sich bei der Deposition von Perowskit zunächst Sekundärphasen bilden. Die Bildung von Perowskit findet erst im späteren Verlauf des Experiments statt. Trotz der Abweichungen in den einzelnen Elementen lässt sich zwischen der ersten und der letzten Position des VBM im Adsorbat eine Verschiebung um etwa 0,15 eV zu höheren Bindungsenergien erkennen. Der Verlauf des VBM in TiO_2 und Perowskit mit zunehmender Depositionszeit verhält sich im Wesentlichen parallel zueinander in einem Abstand von 1,85 eV. In der Austrittsarbeit zeigt sich die Differenz von 1,35 eV zwischen TiO_2 und MAPbI_3 . Die Verschiebung findet auch hier hauptsächlich in den ersten Depositionsschritten statt.

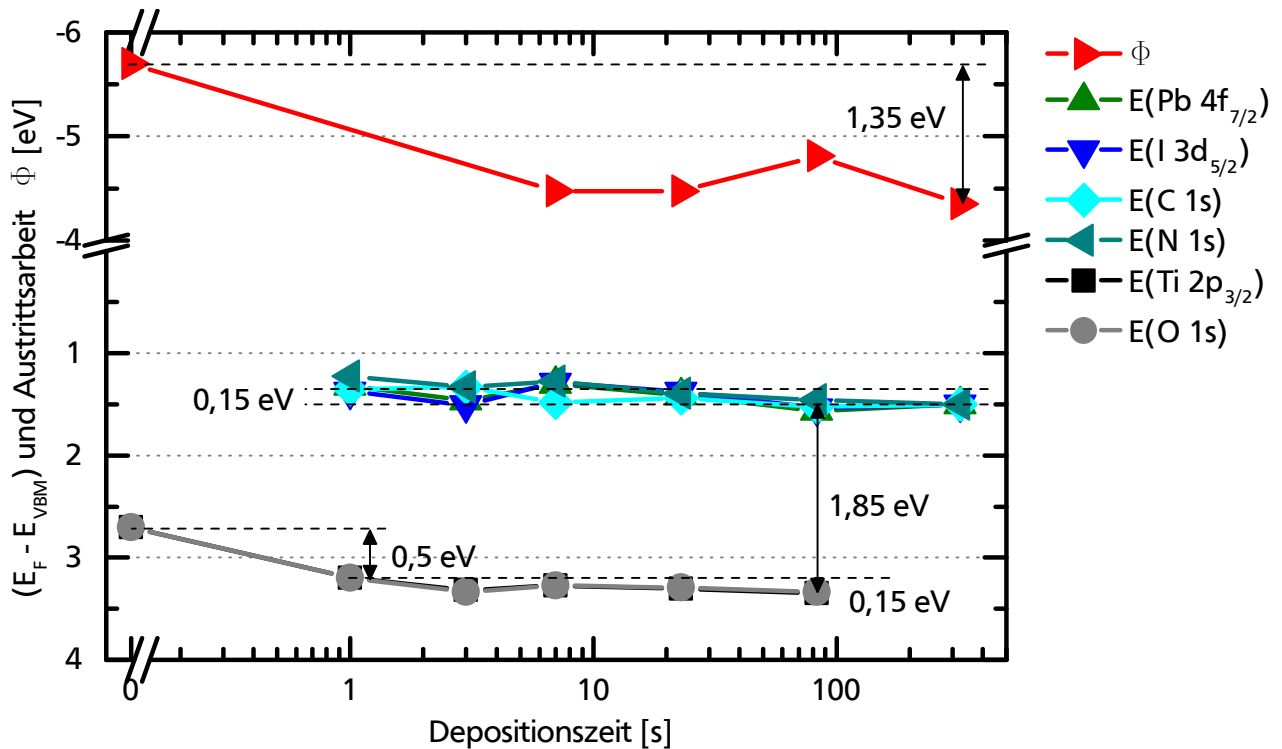


Abbildung 5.9: Verlauf der Bindungsenergien und Austrittsarbeit mit zunehmender Depositionszeit.

Die Differenz der Austrittsarbeiten ist größer als die Bandverbiegung im TiO_2 , sodass sich ein Grenzflächendipol δ von 0,7 eV ausbildet. Die Veränderung der Austrittsarbeit und des VBM in TiO_2 durch das O_2 -Plasma hat bei der Ausbildung der Grenzfläche zu MAPbI_3 lediglich Einfluss auf die Bandverbiegung im TiO_2 , nicht auf den Grenzflächendipol oder die Diskontinuität in Valenz- und Leitungsband.

Mit diesen Ergebnissen lässt sich die Bildung der Grenzfläche zwischen TiO_2 und Perowskit beschreiben. Abbildung 5.10 zeigt die Bandanpassung nach dem ersten Depositionsschritt. Hier biegen sich die zuvor nach oben gebogenen Bänder an der Oberfläche des TiO_2 zurück in die Ausgangslage.

In den nächsten Schritten bildet sich die Grenzfläche aus, wobei im TiO_2 eine Bandverbiegung um 0,15 eV nach unten zu größeren Bindungsenergien entsteht (siehe Abbildung 5.11). Im Vakuumniveau liegt ein Dipol von 0,7 eV vor. Der Abstand zwischen dem VBM in TiO_2 und Perowskit von 1,85 eV entspricht der Valenzbanddiskontinuität (vgl. Gleichung 2.6). Die Leitungsbanddiskontinuität ergibt sich nach Gleichung 2.7 zu 0,12 eV und ist damit wesentlich kleiner als vor dem Experiment erwartet. Der Dipol verringert hier die erwartete Leitungsbanddiskontinuität. In Abbildung 5.11 zeigen die gestrichelten Linien im TiO_2 den Verlauf der Bänder unter Annahme der Situation an der Oberfläche von TiO_2 nach O_2 -Plasma und die durchgezogenen Linien die Bänder unter Annahme der Situation im Volumen-Material (nachdem sie im ersten Schritt wieder in die Ausgangslage zurück gebogen wurden).

Insgesamt ergibt sich an der $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ -Grenzfläche eine vorteilhafte Situation für den Transport von Elektronen in die ETL, während Löcher eine große Barriere von 1,88 eV vorfinden und dadurch erfolgreich abgeblockt werden. Die Leitungsbanddiskontinuität ist mit 0,12 eV sehr klein und begrenzt kaum die maximal erreichbare Spannung. Ausgehend vom Banddiagramm und der Bandanpassung eignet sich TiO_2 gut als ETL für Perowskitsolarzellen. Allerdings zeigen die zuvor vorgestellten JU -Kennlinien, dass der Ladungsträgertransport an diesem Kontakt begrenzt wird. Als eine mögliche Ursache wurde von Patel *et al.* die Bildung von amorphen Perowskitphasen an der Grenzfläche zu TiO_2 genannt, aus der eine hohe Rekombinationsrate folgt [58]. Solche oder ähnliche Sekundärphasen sind auch hier in den XP Spektren

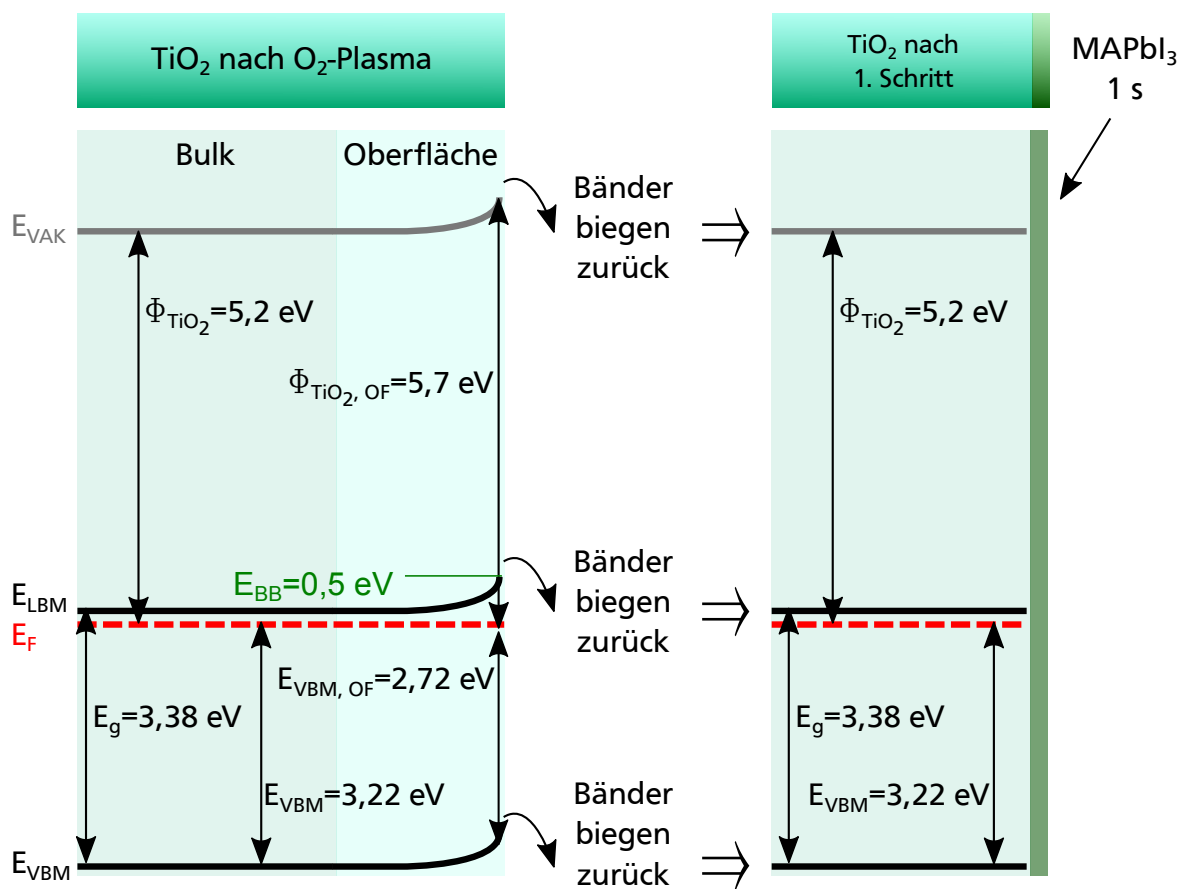


Abbildung 5.10: Bandanpassung von TiO_2 im ersten Depositionsschritt. Die zuvor nach oben gebogenen Bänder biegen nach dem ersten Depositionsschritt zurück in ihre Ausgangslage.

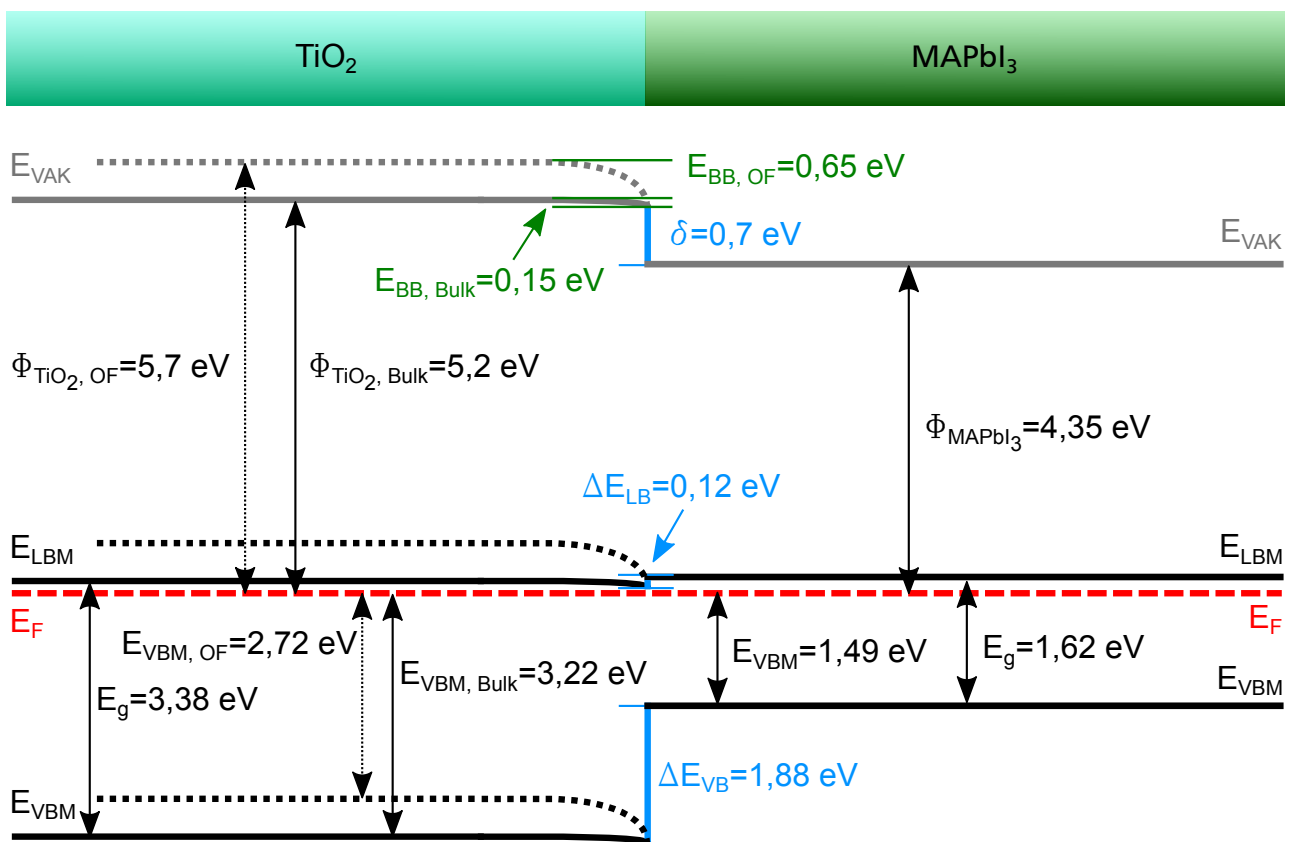


Abbildung 5.11: Banddiagramm der Grenzfläche TiO_2 /Perowskit.

zu erkennen. In dieser Arbeit kann ein weiterer Grund im Reinigungsschritt mit O₂-Plasma liegen. Die Hydroxy- und O₂-Gruppen, die sich dadurch an der Oberfläche anlagern, verhindern möglicherweise eine reine und kristalline Perowskitdeposition und bilden ebenfalls Rekombinationszentren. Durch die Verwendung von C₆₀ als Zwischenschicht kann die Perowskitabscheidung vermutlich problemlos und sauber ablaufen, sodass der Elektronentransport wieder möglich ist.

5.2 Perowskit/spiro-MeOTAD-Grenzfläche

Die Grenzfläche zwischen Perowskit und spiro-MeOTAD hat die Aufgabe, den Übergang von Löchern in den Lochleiter zu ermöglichen und eine Barriere für Elektronen zu bilden. In realen Perowskit-Solarzellen wird p-dotiertes spiro-MeOTAD verwendet. Für die Durchführung des Grenzflächenexperimentes wurde jedoch aufgrund von Verfügbarkeit und aus Praktikabilitätsgründen auf intrinsisches Material zurückgegriffen.

5.2.1 Anderson-Modell

Die Situation an der Grenzfläche vor Kontaktbildung ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die optische Bandlücke von spiro-MeOTAD von 2,98 eV wurde aus Krishna *et al.* [130] entnommen. Das Valenzbanddiskontinuität errechnet sich aus den Ionisationspotentialen von Perowskit (5,74 eV) und spiro-MeOTAD (5,02 eV) zu 0,72 eV. Darüber gelangen Löcher aus dem Absorber in den Lochleiter, in dem dadurch eine Bandverbiegung an der Grenzfläche zu niedrigeren Bindungsenergien entsteht. Dennoch ergibt sich aus dieser Diskontinuität auch ein Spannungsverlust für die Solarzelle. Aus den Elektronenaffinitäten (4,12 eV im Perowskit und 2,04 eV im spiro-MeOTAD) ergibt sich für das Leitungsband eine Diskontinuität von 2,08 eV. Dadurch entsteht sich eine große Barriere für Elektronen. Die Differenz der Austrittsarbeiten beträgt 0,57 eV und gibt damit die Summe aus Bandverbiegungen und möglichem Dipol an der Grenzfläche an. Ein Dipol würde durch eine Verminderung der Valenzbanddiskontinuität den Spannungsverlust reduzieren.

5.2.2 Grenzflächenexperiment

Die realen Verhältnisse an der Grenzfläche werden im Folgenden durch die Auswertung eines hierzu mit Max Stöhr durchgeführten Grenzflächenexperimentes analysiert. Dazu wurde auf ein ITO/TiO₂-Substrat nach O₂-Plasma in der Coevaporationskammer in einem Standard-Coevaporationsprozess mit MAI (Tiegeltemperatur 120 °C) und PbI₂ (Tiegeltemperatur 267 °C) mit einer auf 100 °C geheizten Kammerwand eine stöchiometrische Perowskitschicht aufgebracht. Dieses ITO/TiO₂/MAPbI₃-Schichtsystem wird im Folgenden als Substrat bezeichnet. Die schrittweise Deposition von spiro-MeOTAD wurde in der Organkammer durchgeführt. Dabei wurde das Substrat auf Raumtemperatur gehalten. Die Tiegeltemperatur betrug bei den ersten 10 Schritten etwa 326 °C (entspricht einem angelegten Strom von 0,75 A) und bei den letzten 2 Schritten etwa 341 °C (entspricht einem angelegten Strom von 0,78 A). Ein Druckabfall in der Vakuumkammer während der letzten beiden Schritte deutet darauf hin, dass sich die Quelle gegen Ende des Experiments geleert hat. Die XPS- und UPS-Messungen wurden im Dunkeln durchgeführt, um mögliche Photospannungen zu vermeiden. Dazu wurden alle Fenster in der Messkammer mit Alufolie verdunkelt.

Abbildung 5.13 zeigt die XP Spektren der Rumpfniveaus von I 3d, O 1s, N 1s, C 1s und Pb 4f nach jedem Depositionsschritt. Für N 1s und C 1s zeigen die Spektren mehrere Emissionslinien. Für Perowskit

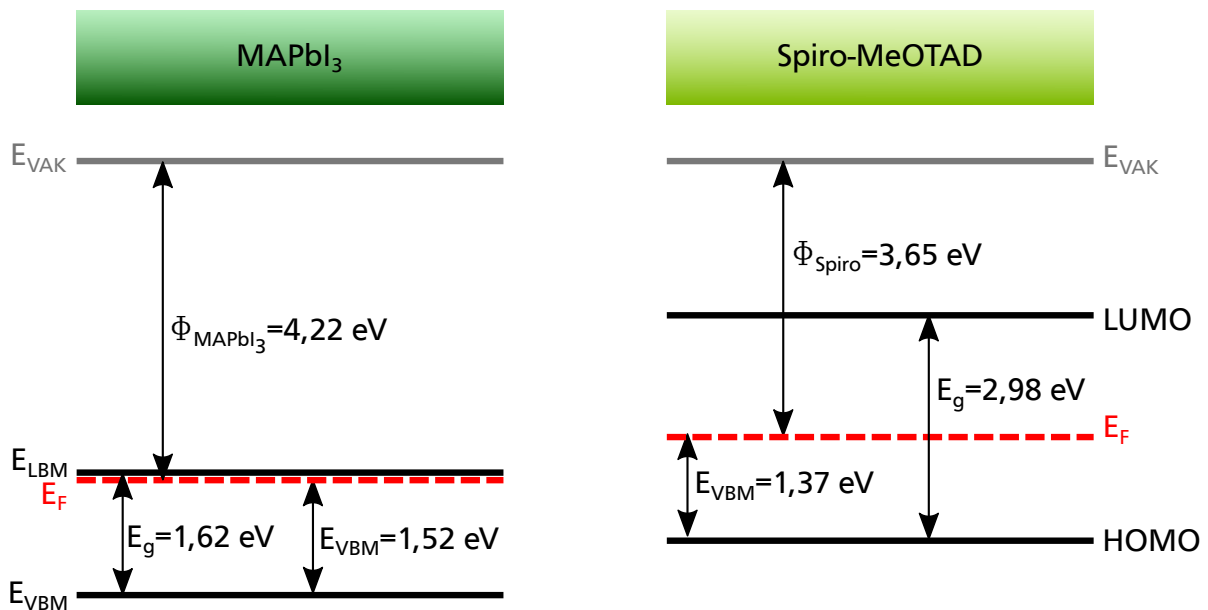


Abbildung 5.12: Bildung der Grenzfläche zwischen MAPbI₃ und spiro-MeOTAD nach dem Anderson-Modell. Die optische Bandlücke von spiro-MeOTAD von 2,98 eV wurde entnommen aus Krishna *et al.* [130].

(0 min) liegt im N 1s Spektrum die Position der Emission bei einer Bindungsenergie von 402,48 eV, im spiro-MeOTAD bei 400,25 eV. Im C 1s Spektrum liegt die Hauptemission für Perowskit bei 286,49 eV mit einer Schulter auf der rechten Seite. Darin befindet sich etwa bei 385,3 eV die Emissionslinie für CH₃I [123]. Im spiro-MeOTAD liegt die Hauptemission für C 1s bei 285,15 eV mit einer ausgeprägten Schulter auf der linken Seite. Diese Form der C 1s Emission im spiro-MeOTAD ist den verschiedenen Kohlenstoffbindungen (C-H, C-C, C-N und C-O) geschuldet [131].

Die Intensität der zum Perowskit gehörenden Rumpfniveaus nimmt mit zunehmender Depositionszeit ab, während die Intensität der zum spiro-MeOTAD gehörenden Rumpfniveaus zunimmt. Ab einer Depositionszeit von 255,5 min können keine Emissionen von Perowskit mehr detektiert werden. Im letzten Schritt ist die Intensität der Rumpfniveaus im spiro-MeOTAD etwas niedriger, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass vor dieser Messung die Röntgenquelle ausgefallen ist und neu gestartet werden musste (auch die Au Kalibrationslinie hat nach dem Neustart eine geringere Intensität als zuvor). Bei O 1s und den zu spiro-MeOTAD gehörenden N 1s und C 1s Emissionslinien ist mit zunehmender Adsorbat-Dicke eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien feststellbar, was auf eine Ansammlung von Löchern im spiro-MeOTAD und somit auf eine Bandverbiegung zu niedrigeren Bindungsenergien zur Grenzfläche hin schließen lässt. Die Perowskit Rumpfniveaus zeigen eine geringe Verschiebung um 0,07 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies deutet auf eine kleine Bandverbiegung zu niedrigeren Bindungsenergien im Perowskit an der Grenzfläche hin. Darüber hinaus fällt auf, dass die spiro-MeOTAD Rumpfniveaus in weiteren vier Depositionsschritten eine Verschiebung zeigen, nachdem der Perowskit in den Spektren nicht mehr sichtbar ist. Für die Grenzfläche bedeutet das, dass die Bandverbiegung weit in das spiro-MeOTAD hineinreicht, sodass dort eine ausgedehnte Raumladungszone entsteht.

Die Dämpfung der integralen Intensitäten der Emissionslinien von Pb 4f_{7/2}, I 3d_{5/2} und N 1s sind in Abbildung 5.14 links logarithmisch über der Depositionszeit aufgetragen. Im C 1s-Spektrum überschneiden sich die Emissionen aus Perowskit und spiro-MeOTAD, sodass die Bestimmung der integralen Intensität dieser Emission mit einem großen Fehler behaftet wäre und sie daher hier nicht dargestellt ist. Die

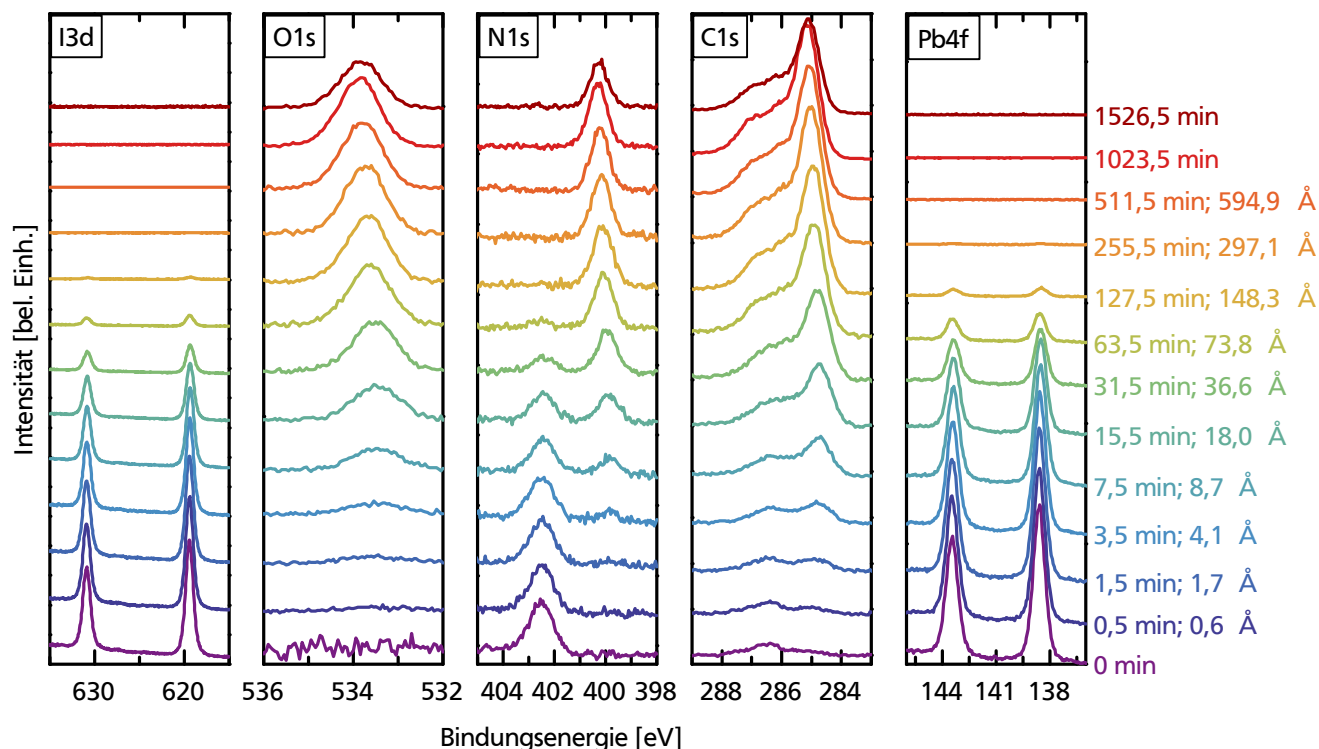


Abbildung 5.13: XP Spektren der Rumpfniveaus von I3d, O1s, Ti2p, N1s, C1s und Pb4f, aufgenommen nach jedem Depositionsschritt. Rechts ist jeweils die Depositionsdauer und die Dicke der Perowskitschicht angegeben.

logarithmisch aufgetragene Dämpfung der einzelnen Signale verhält sich in den ersten Depositionsschritten noch gleichförmig und kann mit einer linearen Funktion beschrieben werden. Die Wachstumsrate berechnet sich hier zu etwa $1,16 \text{ Å/min}$. Ab einer Depositionszeit von etwa 63,5 min unterscheidet sich der Verlauf der Dämpfung der einzelnen Elemente und kann nicht mehr mit einer linearen Funktion beschrieben werden. Zusammen mit dem messbaren Druckabfall in der Depositionskammer bei den letzten Depositionsschritten weist diese abnehmende Depositionsgeschwindigkeit mit zunehmender Depositionszeit darauf hin, dass der Füllstand an Ausgangsmaterial in der Quelle nach etwa 63,5 min so gering wurde, dass sich bei gleicher Temperatur die Depositionsrate merklich verringert hat.

Die Spektren von der Sekundärelektronenkante SEK und des Valenzbandmaximums VBM sind in Abbildung 5.14 rechts dargestellt. Für Perowskit ergibt sich die Austrittsarbeit von 4,22 eV aus der Position der SEK im untersten Spektrum und deckt sich damit gut mit den Literaturwerten [122, 129]. Aus der SEK im obersten Spektrum errechnet sich die Austrittsarbeit von spiro-MeOTAD zu 3,65 eV und liegt damit ebenfalls im aus der Literatur bekannten Bereich [132].

Das VBM für Perowskit ergibt sich aus dem untersten Spektrum zu 1,52 eV. Für spiro-MeOTAD kann es aus dem obersten Spektrum abgelesen werden und liegt bei 1,37 eV. Damit liegt es an der für undotiertes spiro-MeOTAD üblichen Position [132]. Wird es für die Verwendung in Solarzellen dotiert, dann liegt die Fermienergie nicht mehr mittig in der Bandlücke, sondern verschiebt sich in Richtung des Valenzbandes. Die Veränderung der Position des Valenzbandes für MAPbI₃ und spiro-MeOTAD im Laufe des Experimentes wurde nach Gleichung 2.6 aus den Positionen der Rumpfniveaus der einzelnen Elemente berechnet und ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Darüber hinaus zeigt die Abbildung auch den Verlauf der SEK mit zunehmender Depositionszeit. Im Perowskit zeigt sich hier die Verschiebung des Valenzbandes um 0,07 eV zum Fermi-niveau hin, was eine kleine Bandverbiegung zur Folge hat. Im spiro-MeOTAD

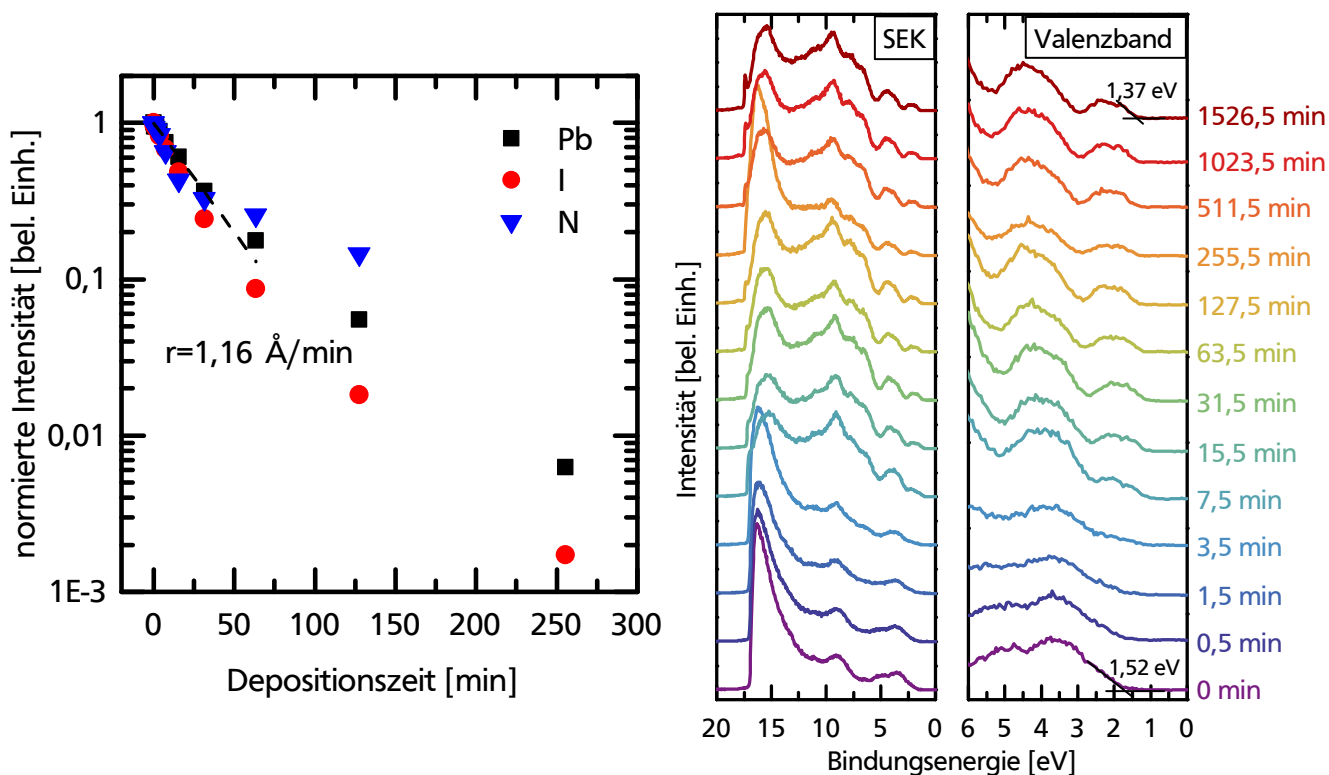


Abbildung 5.14: Links: Normierte Intensität der Pb 4f_{7/2}-, I 3d_{5/2}- und N 1s-Niveaus logarithmisch aufgetragen über der Depositionszeit. Rechts: XP Spektren des Valenzbandes und UP Spektren der Sekundärelektronenkante.

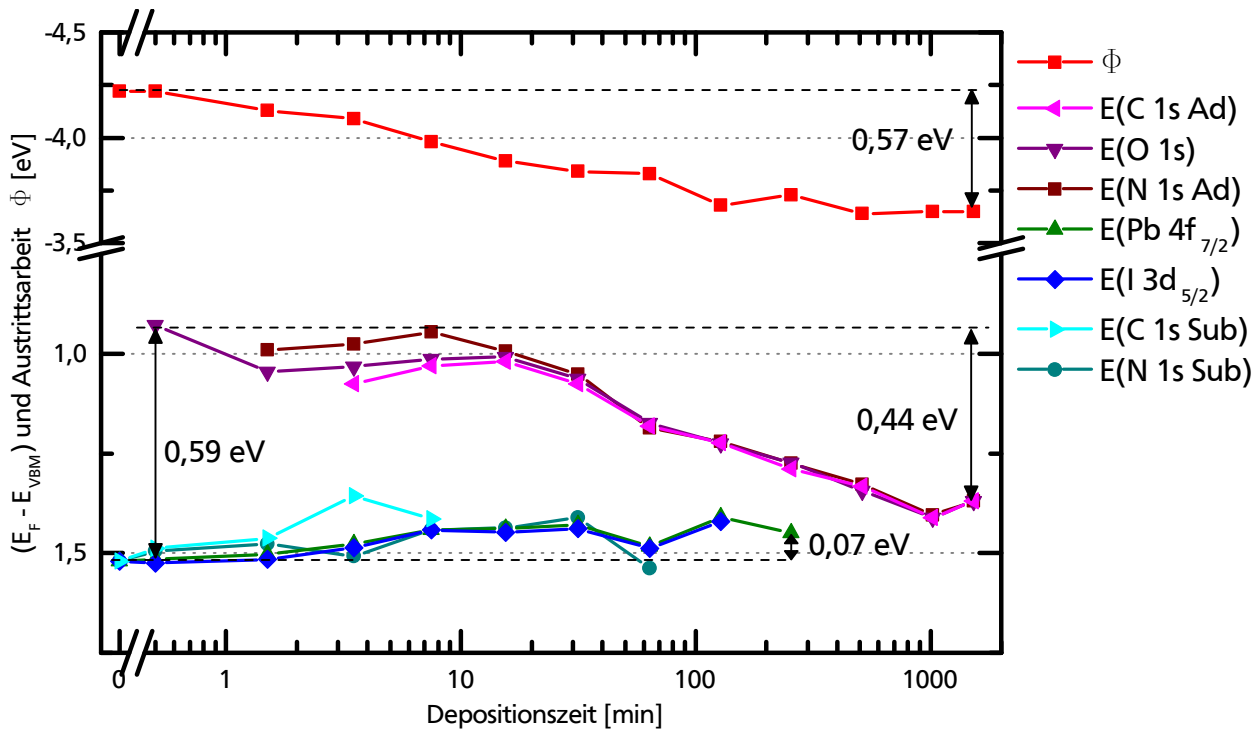


Abbildung 5.15: Verlauf der Bindungsenergien und Austrittsarbeit mit zunehmender Depositionszeit.

findet eine Verschiebung um 0,44 eV in entgegengesetzter Richtung statt. Die Bandverbiegung beträgt hier 0,51 eV. Dabei sind für die einzelnen Elemente des Adsorbats unterschiedlich starke Verschiebungen der Rumpfniveaus feststellbar. Anders als bei der $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ -Grenzfläche sind hier allerdings keine Nebenphasen in den XP Spektren des Adsorbats zu erkennen. Daher ist eine weitere mögliche Erklärung, dass bei der Adsorption von spiro-MeOTAD zunächst einige Elemente stärker an Perowskit gebunden werden als andere Elemente. Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich das Adsorptionsverhalten, da die Moleküle an einer spiro-MeOTAD-Schicht adsorbieren und nicht mehr an Perowskit. Auch die Verschiebung der Rumpfniveaus ist bis zu einer Depositionszeit von 31,5 s relativ gering im Vergleich zu den folgenden Depositionsschritten. Auch wenn keine Substrat-Emissionen mehr messbar sind, verschiebt sich weiterhin die Position der Rumpfniveaus von spiro-MeOTAD bis zu einer Dicke von mehreren 100 nm. Dies verdeutlicht, dass im spiro-MeOTAD eine große Raumladungszone vorliegt. Die Verschiebung von 0,57 eV in der SEK findet gleichmäßig statt und deutet auf einen kleinen Dipol hin. Unter Berücksichtigung der Bandverbiegungen im Perowskit und spiro-MeOTAD berechnet sich der Grenzflächendipol zu 0,13 eV.

Die Bandanpassung an der Grenzfläche zwischen MAPbI_3 und spiro-MeOTAD lässt sich auf Grundlage dieser Ergebnisse beschreiben. Sie ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Leitungsbanddiskontinuität von 1,90 eV bietet eine große Barriere für Elektronen und hindert sie daran, in den Lochleiter einzudringen. Defektelektroden hingegen werden über die Valenzbanddiskontinuität von 0,59 eV vom Perowskit ins spiro-MeOTAD beschleunigt. Die im Vergleich zum Perowskit große Bandverbiegung im Lochleiter bis weit ins Material hinein garantiert eine große Raumladungszone. Der geringe Grenzflächendipol von 0,13 eV bringt die Valenzbänder beider Materialien einander nur wenig näher und verringert daher kaum die Valenzbanddiskontinuität und somit den Spannungsverlust an dieser Grenzfläche.

Diese Ergebnisse für die Bandanpassung an der MAPbI_3 /spiro-MeOTAD-Grenzfläche sind in guter Übereinstimmung mit Grenzflächenexperimenten aus der Literatur von Schulz *et al.* [132]. Die Pe-

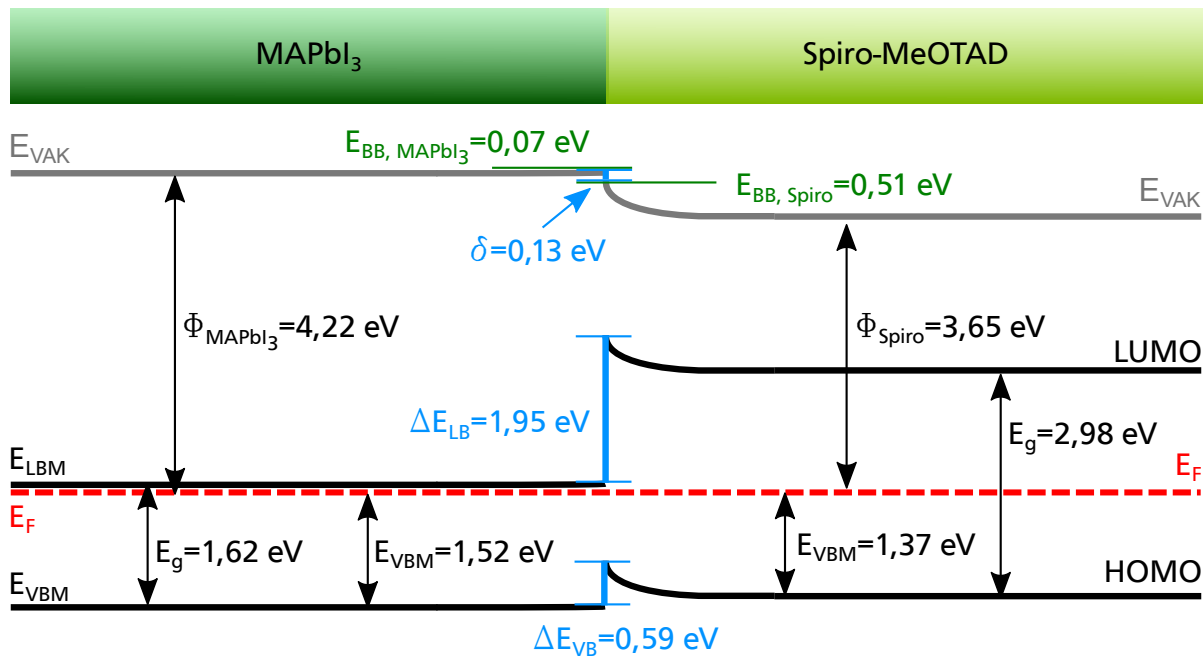


Abbildung 5.16: Banddiagramm der Grenzfläche MAPbI₃/spiro-MeOTAD.

rowskitschicht der von Schulz *et al.* untersuchten Grenzfläche wurde anders als in der vorliegenden Arbeit nasschemisch hergestellt und anschließend ins UHV eingeschleust. Dort liegt im Perowskit eine Flachbandsituation vor, während im spiro-MeOTAD eine leichte Bandverbiegung von etwa 0,3 eV zu sehen ist. Die Leitungsbanddiskontinuität liegt bei Schulz *et al.* ebenfalls bei etwa 2 eV und die Valenzbanddiskontinuität von etwa 0,3 eV limitiert die maximal erreichbare Spannung nur gering.

Insgesamt ergibt sich aus dem hier durchgeführten Grenzflächenexperiment für die Funktion der Solarzelle eine gute Bandanpassung an der MAPbI₃/spiro-MeOTAD-Grenzfläche. Durch die große Leitungsbanddiskontinuität werden Elektronen erfolgreich daran gehindert, ins HTL einzudringen. Im Valenzband beträgt die Diskontinuität nur 0,59 eV. Der kleine Dipol vermindert somit die zuvor erwartete Valenzbanddiskontinuität. Dadurch werden Löcher ins HTL beschleunigt und die maximale Spannung der Solarzelle wird nur geringfügig beschränkt. Die relativ große Bandverbiegung mit langer Reichweite ins spiro-MeOTAD hinein sorgt für eine große Raumladungszone. Für die Solarzelle bedeutet das in der Regel, dass hier ein Großteil der im Betrieb entstehenden Spannung abfällt. Um diese Interpretation zu bestätigen, sind allerdings weitere Experimente notwendig. Michael Wussler und Dr. Chittaranjan Das haben dazu PES-Messungen unter Beleuchtung durchgeführt, die diese Vermutung bestätigen⁴. Daraus kann gefolgert werden, dass die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle maßgeblich durch die HTL bestimmt werden.

Üblicherweise wird in Perowskitsolarzellen jedoch nicht mit intrinsischem spiro-MeOTAD gearbeitet, sondern es wird p-dotiert. Die Dotierung mit Lithiumsalz hat beispielsweise eine Verbesserung der Leitfähigkeit zur Folge, was sich in einer höheren Stromdichte in der Solarzelle widerspiegelt.

⁴ Hierzu ist eine Veröffentlichung in Arbeit

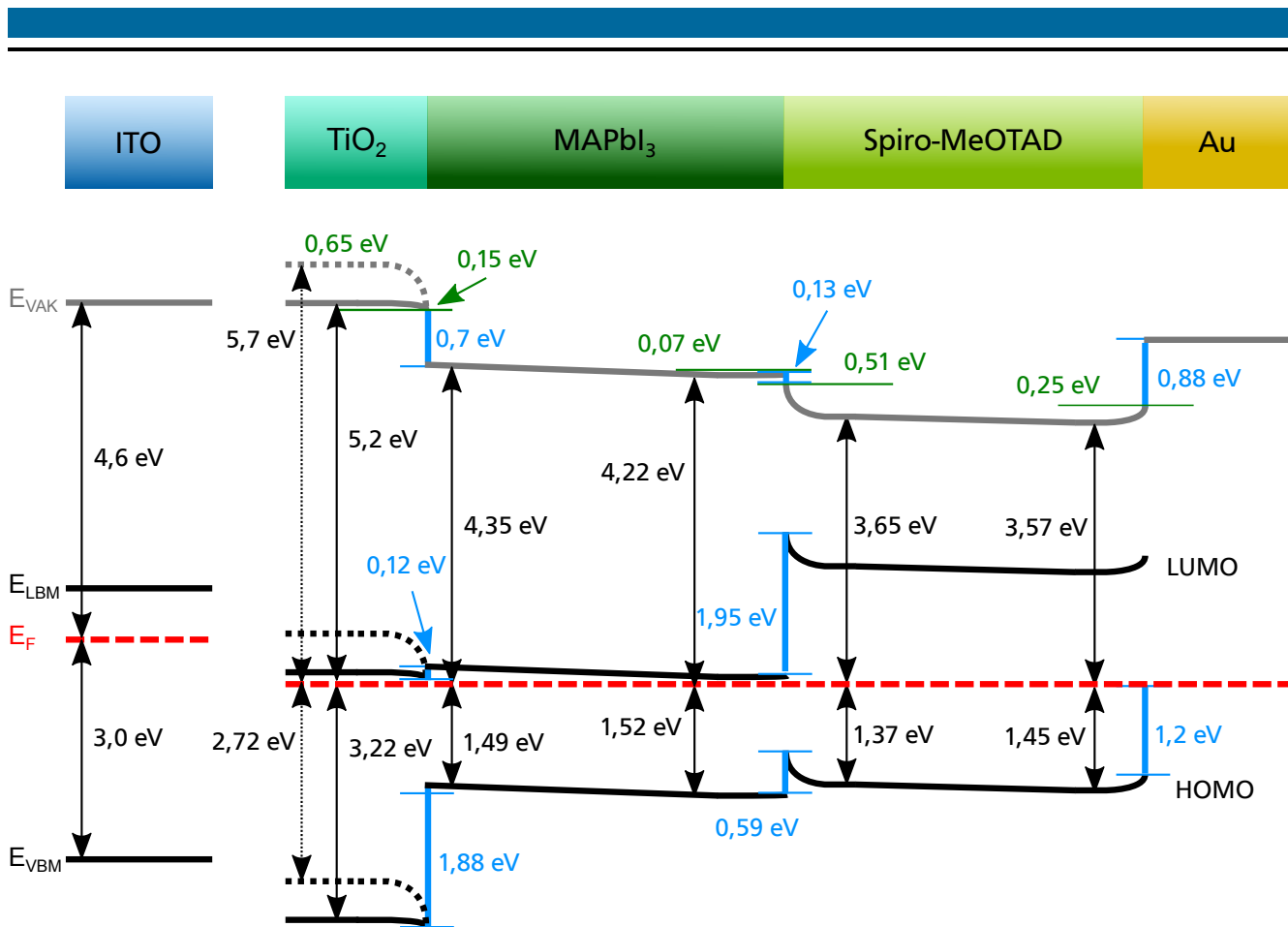


Abbildung 5.17: Banddiagramm einer Perovskitsolarzelle mit klassischem Aufbau. Da von der ITO/TiO₂-Grenzfläche kein Grenzflächenexperiment vorhanden war, ist hier stattdessen das Anderson-Modell dargestellt.

5.3 Banddiagramm der gesamten Perovskitsolarzelle

In diesem Abschnitt wird das Banddiagramm der gesamten Perovskitsolarzelle in Standardkonfiguration (ITO, TiO₂, Perowskit, spiro-MeOTAD, Gold) vorgestellt. Dazu werden die in diesem Kapitel untersuchten Grenzflächen TiO₂/MAPbI₃ und MAPbI₃/spiro-MeOTAD in einem Banddiagramm zusammengefasst und um Grenzfläche spiro-MeOTAD/Au sowie das Anderson-Modell der ITO/TiO₂-Grenzfläche erweitert. Eine *in-situ* Messung der ITO/TiO₂-Grenzfläche war bis zum Zeitpunkt dieser Untersuchung nicht verfügbar und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Daher wird an dieser Stelle das Anderson-Modell verwendet. Für die Erstellung des Banddiagramms der Grenzfläche zwischen spiro-MeOTAD und Gold wurden Daten von Dr. Chittaranjan Das, Michael Wußler und Tim Hellmann verwendet. Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse aus den PES-Messungen.

Die Austrittsarbeit von ITO liegt bei etwa 4,6 eV [133, 134] und das VBM bei etwa 3,0 eV [133, 135] (nach einem O₂-Heizschritt). Die Bandlücke ist abhängig von der Ladungsträgerdichte des ITO und liegt etwa zwischen 3,7 eV bis 3,9 eV [133, 136]. Das Anderson-Modell der ITO/TiO₂-Grenzfläche zeigt einen großen Sprung im LBM für die Elektronen, der den Ladungsträgertransport behindert. Erste *ex-situ* Experimente zur ITO/TiO₂-Grenzfläche von Nils Schäfer und Dr. Chittaranjan Das lassen allerdings auf einen relativ hohen Grenzflächendipol von etwa 1,9 eV schließen, der die Leitungsbänder auf ein Energieniveau schiebt, das den Elektronentransport vom TiO₂ ins ITO ermöglicht.

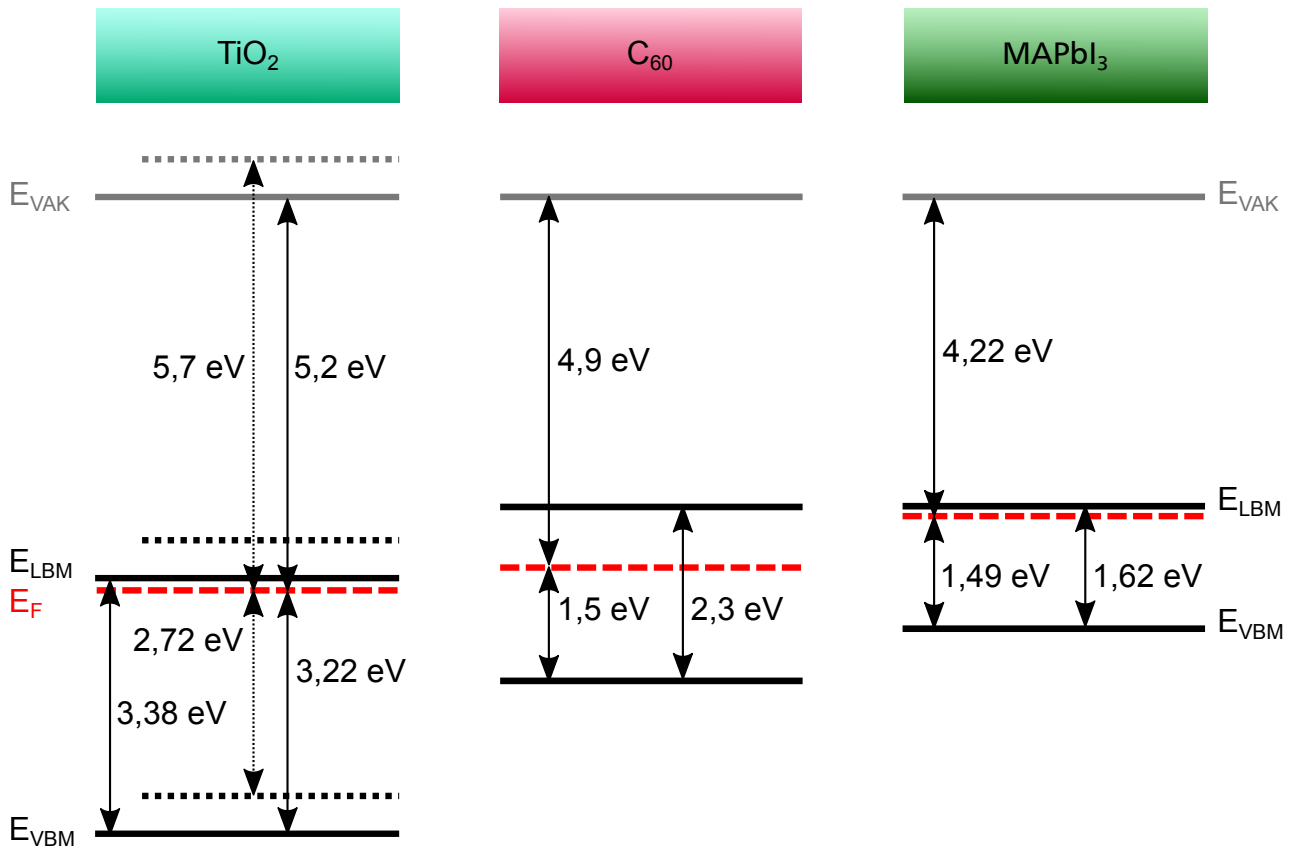


Abbildung 5.18: Situation an der Grenzfläche zwischen $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ und $\text{C}_{60}/\text{MAPbI}_3$ nach dem Anderson-Modell.

In TiO_2 und MAPbI_3 bilden sich nur geringe Bandverbiegungen aus und der Verlauf der Leitungsbänder ist hier mit wenigen Diskontinuitäten relativ eben. Dadurch ist der Transport von Elektronen über die Grenzfläche gut möglich und es entsteht wenig Spannungsverlust durch Sprünge im Leitungsband. Die große Valenzbanddiskontinuität hindert Löcher daran, in den Elektronenleiter einzudringen. In MAPbI_3 und spiro-MeOTAD können Löcher weitestgehend verlustfrei über die Grenzfläche diffundieren, während Elektronen hier eine große Barriere vorfinden. Auch im Valenzband von Perowskit und Lochleiter zeigt sich ein relativ ebener Bandverlauf. Eine Dotierung des spiro-MeOTAD hätte eine höhere Leitfähigkeit und somit eine größere Stromdichte in der Solarzelle zur Folge. Die energetisch relativ große Bandverbiegung im spiro-MeOTAD zum Perowskit hin sowie deren ausgedehnte räumliche Ausdehnung führen zur Ausbildung einer großen Raumladungszone in diesem Bereich. Dieser für die Funktion einer Solarzelle essenzielle Bereich wird demnach in der Perowskitsolarzelle hauptsächlich von der Wahl des Lochletermaterials und dessen Grenzflächenanpassung definiert. Zum Goldkontakt hin bietet spiro-MeOTAD einen barrierefreien Übergang für Defektelektronen.

Die Verwendung von C_{60} als ETL hat in dieser Arbeit wie auch in der Literatur eine deutliche Verbesserung der Effizienz der Solarzellen gezeigt [60]. Nach Patel *et al.* bilden sich bei der Verwendung von TiO_2 amorphe Perowskitstrukturen an der Grenzfläche zu TiO_2 , die für Hysterese und schlechte Effizienzen verantwortlich sind [58]. Wird wie in dieser Arbeit das TiO_2 vor dem Aufdampfen von Perowskit noch mit einem O_2 -Plasma gereinigt, so bildet sich eine Bandverbiegung nach oben an der Oberfläche aus, die sich nachteilig auf die elektronische Anpassung der Bänder an der Grenzfläche $\text{TiO}_2/\text{Perowskit}$ auswirken kann. Abbildung 5.18 zeigt die Banddiagramme von TiO_2 , C_{60} und MAPbI_3 . Dabei sind nach

dem Anderson-Modell die Vakuumniveaus angeglichen. Die Austrittsarbeit von C_{60} von 4,5 eV und die Position des VBM von 2,5 eV wurden von Dr. Corinna Hein (ehemals Fachgebiet Oberflächenforschung) übernommen [137]. Die Bandlücke wird in der Literatur mit etwa 2,3 eV angegeben [138, 139]. Daraus ergibt sich für das Ionisationspotential ein Wert von 7 eV und für die Elektronenaffinität 4,7 eV.

Nach dem Anderson-Modell liegt an der TiO_2/C_{60} -Grenzfläche (bezogen auf das Volumen-Material) eine Leitungsbanddiskontinuität von 0,94 eV und eine Valenzbanddiskontinuität von 2,02 eV vor. Daraus ergibt sich ein Spannungsverlust für die Solarzelle, aber auch ein guter Kontakt für den Transport von Elektronen sowie das Abblocken von Löchern. Die Differenz der Austrittsarbeiten von TiO_2 und C_{60} berechnet sich zu 0,3 eV. Daraus ergibt sich neben der Ausbildung der Bandverbiegung an der Grenzfläche auch die Möglichkeit eines kleinen Grenzflächendipols, der die Leitungsbander näher aneinander bringen und den Spannungsverlust reduzieren kann. Der energetische Versatz in den Energielagen nach dem Anderson-Modell würde aber einen großen Verlust in der Photospannung erwarten lassen, der experimentell nicht beobachtet wird.

An der $C_{60}/MAPbI_3$ -Grenzfläche berechnet sich die Leitungsbanddiskontinuität zu 0,02 eV und die Valenzbanddiskontinuität zu 0,66 eV. Daraus ergibt sich ein guter Kontakt für Elektronen und eine kleine Barriere für Löcher. Die Differenz der Austrittsarbeiten beträgt 0,68 eV und wird in Form von Bandverbiegungen und ggf. einem Grenzflächendipol ausgeglichen. Diese Grenzfläche wurde in der Literatur bereits diskutiert, wobei sowohl die Bandverbiegung als auch der Grenzflächendipol sehr klein bis gar nicht vorhanden waren [140, 141]. Allerdings wurde bei beiden Messungen die Austrittsarbeit von Perowskit um bis zu 0,8 eV größer gemessen als in der vorliegenden Arbeit, was zu einer geringeren bis keiner Differenz in den Austrittsarbeiten beider Materialien führt. Dennoch können diese Experimente aus der Literatur nicht das Aufwuchsverhalten und die Kontakteigenschaften von Perowskit auf C_{60} abbilden, sodass hier weitere Experimente durchgeführt werden müssen.

Allgemein lässt sich feststellen, dass sowohl nach dem Anderson-Modell als auch nach den Ergebnissen aus den JU -Kennlinien C_{60} als ETL für Perowskitsolarzellen geeignet ist. Zur Bestimmung der realen Verhältnisse an den Grenzflächen des $TiO_2/C_{60}/MAPbI_3$ -Systems sowie der vertieften Evaluierung der Ursachen für die wesentlich höhere Effizienz als bei Solarzellen ohne C_{60} sollten weitere Grenzflächenexperimente durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Perowskitschichten mit PVD für die Verwendung in Perowskitsolarzellen sowie die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen dieser Perowskitschicht zu ETL und HTL. Dabei wurden verschiedene Depositionsprozesse untersucht.

Bei der Coevaporation von PbI_2 und MAI wurde der Einfluss des Partialdrucks von MAI auf die resultierende Adsorbatschicht analysiert. Dabei zeigte sich bei einer höheren Verfügbarkeit von MAI die verstärkte Bildung von MAPbI_3 . Auch der Einfluss des zugrunde liegenden Substrates wurde betrachtet. Wird statt FTO als Substrat ITO verwendet, so reduziert sich die Bildung amorpher Phasen. Allerdings zeigen Solarzellen auf ITO-Substraten eine geringere Effizienz als Solarzellen auf FTO-Substraten. Da die Effizienz trotzdem in beiden Fällen nicht zufriedenstellend war, wurde der Frontkontakt mit C_{60} erweitert. Auf diese Weise konnte ein Spitzenwert in der Effizienz der Solarzelle von 10,79 % erreicht werden. Aus den JU -Kennlinien lässt sich schließen, dass eine Optimierung der Schichtdicken zu höheren Füllfaktoren führen könnte. Auch eine bessere Bandanpassung an den Grenzflächen könnte die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle noch verbessern.

Erste Einblicke über den Einfluss von Substrattemperatur und Depositionsrate auf die chemische Zusammensetzung der Perowskitschicht konnten in Vorexperimenten in der Organikkammer gewonnen werden. Für detailliertere Untersuchungen wurde eine Vakuumkammer für das Aufdampfen von Perowskitschichten mit den Ausgangsmaterialien PbCl_2 , PbI_2 und MAI am DAISY-Sol aufgebaut. Die PVD-Kammer verfügt über eine heizbare Probenhalterung, die während des PVD-Prozesses für gleichmäßigere Abscheidung des Materials mit Hilfe eines Motors in Rotation versetzt werden kann. Darüber hinaus kann über ein Nadelventil Gas in die Kammer eingelassen werden, sodass druckabhängige Experimente möglich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei PVD-Prozesse untersucht: Die sequentielle Deposition von Bleisalz und MAI und die Coevaporation beider Ausgangsmaterialien. Bei der sequentiellen Deposition wurde sowohl mit PbCl_2 als auch mit PbI_2 als präreaktive Basisschicht gearbeitet. Im zweiten Schritt die Depositionsparameter Rate, Substrattemperatur, Depositionszeit und Hintergrunddruck variiert und deren Einfluss auf die resultierende Adsorbatschicht analysiert. Dabei wurde der zugrunde liegende komplexe Reaktionsmechanismus diskutiert. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass zunehmender Hintergrunddruck, höhere Substrattemperaturen, eine abnehmende MAI-Depositionsrate sowie eine kürzere MAI-Depositionszeit zu einer dünneren Adsorbatschicht führen, in der ein größerer Anteil an nicht-reagiertem Basismaterial zurückbleibt. Dieses Ergebnis lässt sich darauf zurückführen, dass in diesen Fällen die Verfügbarkeit von MAI für die Reaktion mit der präreaktiven Basisschicht abnimmt. Bei der Verwendung von PbCl_2 als Basisschicht konnten neben der gewünschten MAPbI_3 -Phase einige Nebenphasen identifiziert werden. Abhängig von den gewählten Depositionsparametern entstehen unterschiedliche Anteile von MAPbI_3 , MAPbCl_3 , PbI_2 und PbICl . Darüber hinaus ist häufig nicht-reagiertes PbCl_2 in der Adsorbatschicht verblieben. Für die Verwendung in Solarzellen sind große Korngrößen in der Adsorbatschicht vorteilhaft, da an Korngrenzen verstärkt Rekombination auftritt. Höhere Substrattemperaturen führen zwar zu einer größeren Korngröße, aber auch zu einem geringeren Anteil an MAPbI_3 in der Adsorbatschicht. Darüber hinaus wurde mit EDX die Verteilung der verschiedenen Phasen über den Querschnitt der Adsorbatschichten untersucht. MAPbCl_3 ist aus thermodynamischer Sicht

gegenüber MAPbI₃ die stabilere und daher bevorzugte Perowskitphase und konnte daher in den meisten Adsorbatschichten insbesondere im unteren Bereich der Schicht nachgewiesen werden. Bei optimalen Depositionsbedingungen ist die Verfügbarkeit von MAI-Gas für die Reaktion so hoch, dass nach dem Prinzip von Le Chatelier das Gleichgewicht der Reaktionen, aus denen sich MAPbI₃ bildet, auf die Seite der Produkte verschoben wird. Daher ist MAPbI₃ eher im oberen Bereich der Adsorbatschichten auffindbar. Bei der Verwendung von PbI₂ als präreaktive Basisschicht wurde auf eine nasschemisch hergestellte PbI₂-Schicht zurückgegriffen. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologie und chemischen Zusammensetzung der Schicht im Vergleich zu aufgedampften PbCl₂-Schichten müssen hier die Depositionsparameter angepasst werden. Dabei können höhere Substrattemperaturen zum Einsatz kommen. Der Vergleich der resultierenden Adsorbatschichten mit den aus PbCl₂ hergestellten zeigt, dass die Morphologie der Adsorbatschicht von der Morphologie der präreaktiven Basisschicht bestimmt wird.

Bei der Coevaporation wirken sich die Depositionszeit sowie die Depositionsrate lediglich auf die Dicke der Adsorbatschicht aus. Daher wurden hier bei der Coevaporation von PbCl₂ und MAI lediglich Substrattemperatur und Hintergrunddruck variiert. Im Vergleich zur sequentiellen Deposition hat sich gezeigt, dass die Zusammensetzung der Adsorbatschicht wesentlich empfindlicher auf Änderungen dieser beiden Parameter reagiert. Der für die Perowskitbildung zur Verfügung stehende Parameterraum ist deutlich kleiner und nur bei niedrigen Temperaturen und bis zu mittlerem Druck bildet sich MAPbI₃. Darüber hinaus bilden sich in den mit Coevaporation hergestellten Adsorbatschichten im Vergleich zur sequentiellen Deposition vermehrt amorphe Phasen.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war die Analyse der elektronischen Eigenschaften an den Grenzflächen zum Perowskitabsorber. Dazu wurde zunächst die Modifikation und Bandlücke von TiO₂ sowie die Bandlücke von Perowskit experimentell bestimmt. Der O₂-Plasma Reinigungsschritt, dem die TiO₂-Substrate im DAISY-Sol vor der weiteren Bearbeitung unterzogen werden, induziert eine Bandverbiegung an der Oberfläche des TiO₂. Die TiO₂/MAPbI₃-Grenzfläche bietet dennoch eine große Barriere im Valenzband gegen das Eindringen von Löchern in die ETL, während der Transport von Elektronen weitestgehend ungestört stattfinden kann. Dass in den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen der Ladungsträgertransport dennoch begrenzt ist, wird in der Literatur auf die Bildung amorpher Perowskitphasen an der Grenzfläche zu TiO₂ zurück geführt. Die Verwendung von C₆₀ an dieser Stelle als Pufferschicht oder eigene ETL kann dem entgegen wirken.

Die Bandanpassung an der MAPbI₃/spiro-MeOTAD-Grenzfläche deckt sich gut mit der Literatur. Elektronen werden am großen Leitungsbandoffset am Eindringen in die HTL gehindert, während Löcher im Valenzband ins spiro-MeOTAD beschleunigt werden. Im spiro-MeOTAD ist eine ausgedehnte Raumladungszone zu finden. Da die Raumladungszone an der TiO₂/MAPbI₃-Grenzfläche vergleichsweise sehr klein ausfällt, findet die Ladungstrennung in der Solarzelle hauptsächlich in der HTL statt und diese bestimmt die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle maßgeblich. Die Verwendung von p-dotiertem spiro-MeOTAD führt zu einer besseren elektrischen Leitfähigkeit des Materials.

Im Ausblick können noch für den Überblick über die Bandanpassung der gesamten Solarzelle die fehlende Grenzfläche ITO/TiO₂ gemessen werden. Darüber hinaus wäre für das bessere Verständnis der TiO₂/MAPbI₃-Grenzfläche die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften an den TiO₂/C₆₀- und C₆₀/MAPbI₃-Grenzflächen hilfreich. Die Grenzfläche MAPbI₃/C₆₀ wurde in der Literatur bereits beschrieben [140, 141]. Für Informationen über das Aufwuchsverhalten von Perowskit auf C₆₀ ist jedoch das umgekehrte Experiment, also die Grenzfläche C₆₀/MAPbI₃ interessant. Auch die Untersuchung des Einflusses von Licht auf die Bandanpassung in der gesamten Solarzelle würde sehr zum besseren Verständnis der Vorgänge in Perowskitsolarzellen beitragen. Michael Wußler, Tim Hellmann und Dr. Chittaranjan Das haben hierzu erste, bisher noch unveröffentlichte Experimente durchgeführt. Im Rahmen des Perosol-Projektes (SKZ 03SF0483A) wurden über diese Arbeit hinaus *in-situ* REM Aufnahmen

des Querschnittes einer Perowskitsolarzelle gemacht, die einen deutlichen Hinweis auf die Migration von Ionen bei Anregung des Materials (in diesem Fall mit einem Elektronenstrahl) geben. Die Experimente zu den elektronischen Verhältnissen an den Grenzflächen unter Einfluss von Beleuchtung können in diesem Zusammenhang weitere wichtige Informationen liefern, die auch zum besseren Verständnis der Ursache der Hysterese in den JU -Kennlinien von Perowskitsolarzellen beitragen können.



7 Anhang

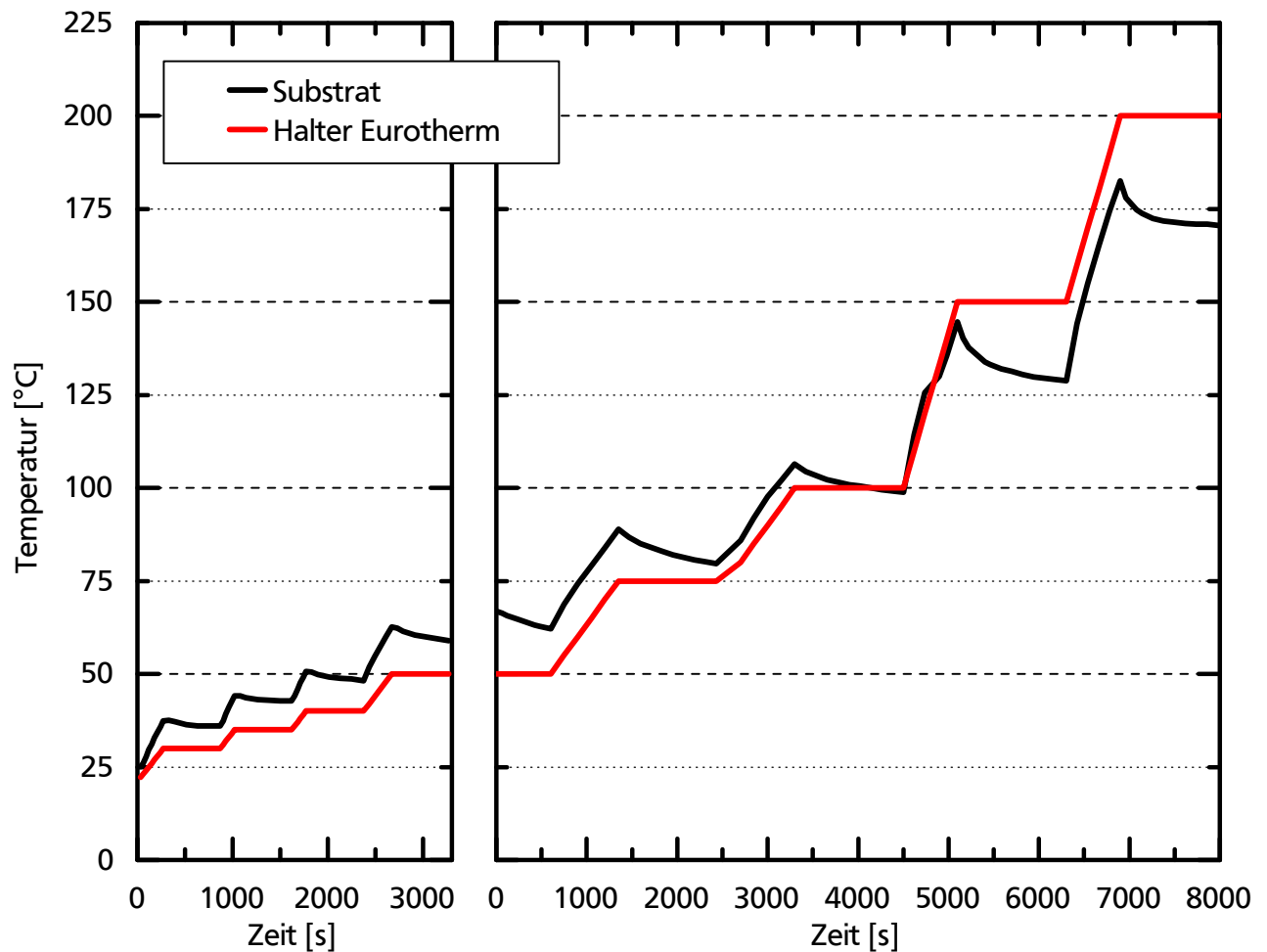


Abbildung 7.1: Temperaturkalibration der Substratheizung in der Coevaporationskammer. Die Temperatur an der Probenhalterung und die tatsächliche Temperatur auf dem Substrat sind über der Zeit aufgetragen.

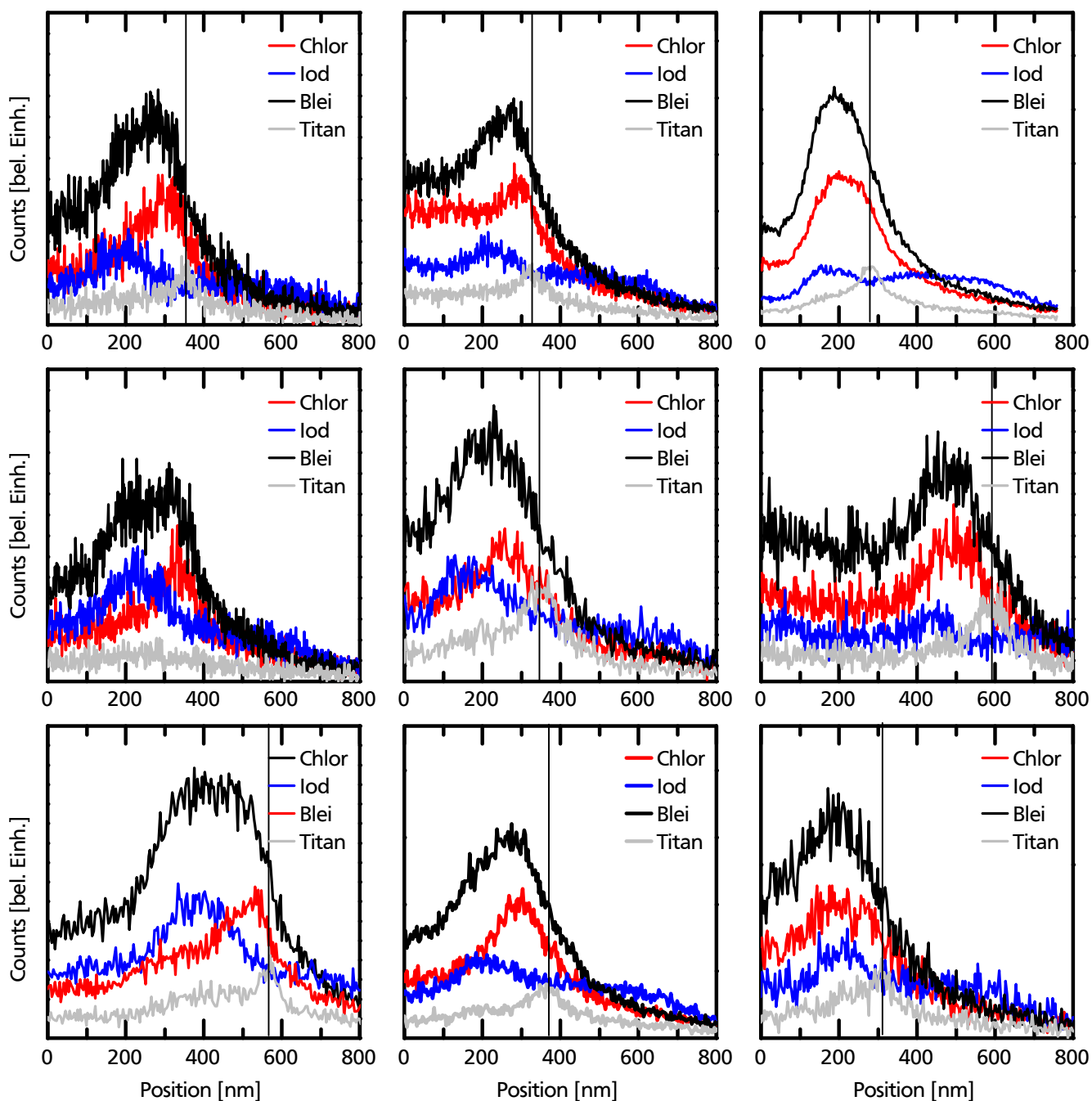


Abbildung 7.2: EDX-Messungen der $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix im Zweistufenprozess.

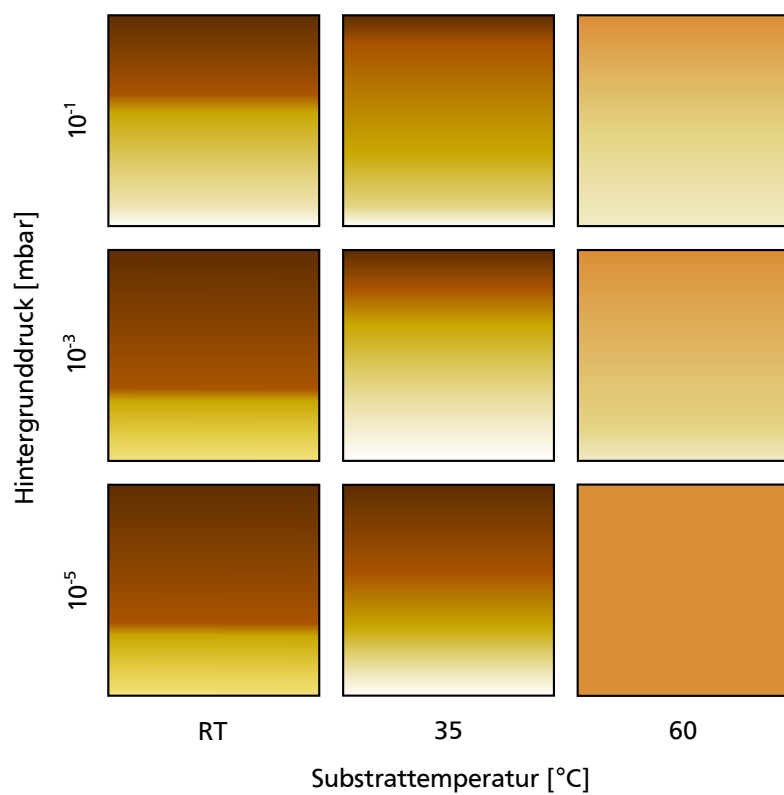


Abbildung 7.3: Modelle für den Aufbau der Adsorbatschicht der Proben aus der $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix im Zweistufenprozess.

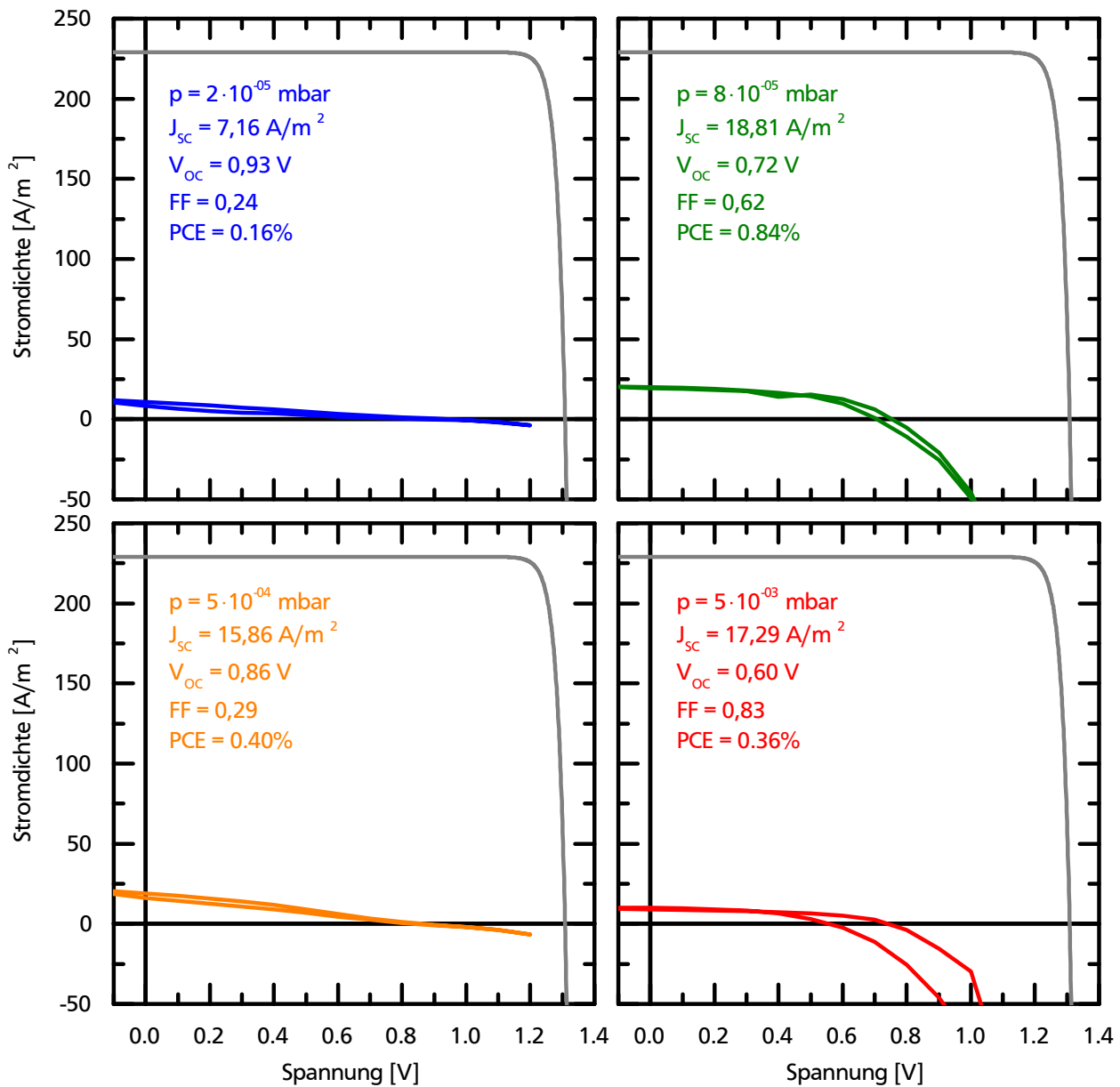


Abbildung 7.4: IV-Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und PbI_2 bei verschiedenen Partialdrücken auf FTO/TiO_2 -Substraten hergestellt wurden.

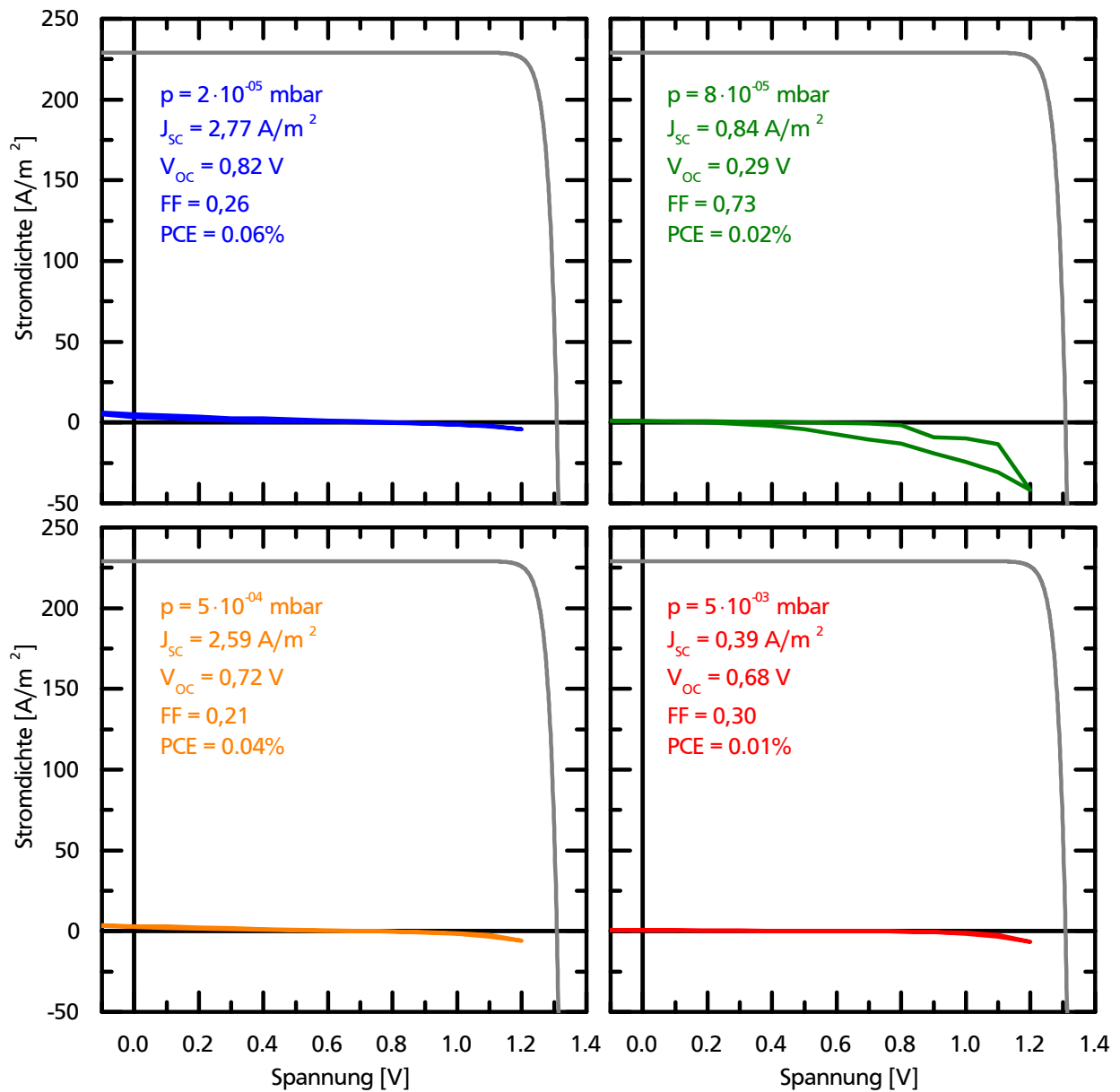


Abbildung 7.5: IV-Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und Pbl_2 bei verschiedenen Partialdrücken auf ITO/TiO_2 -Substraten hergestellt wurden.

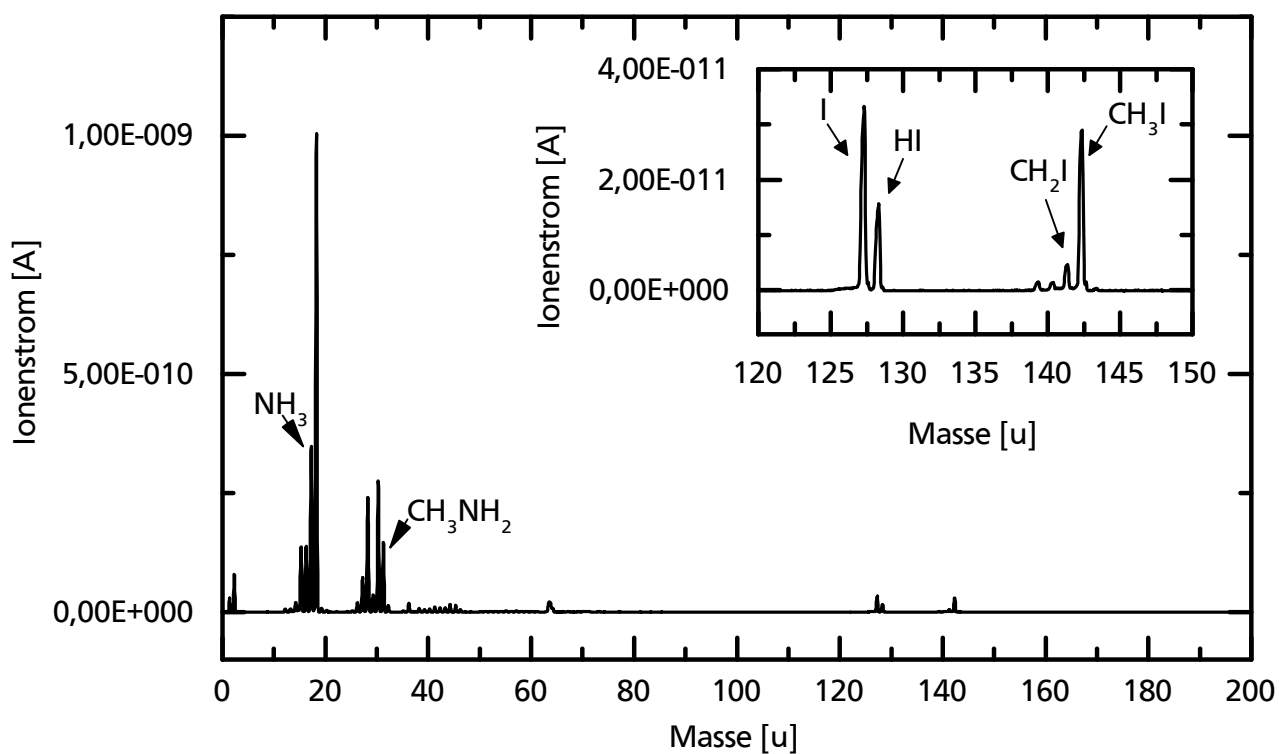


Abbildung 7.6: Massenspektrum von MAI aufgenommen bei einer Temperatur von 130 °C. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Spektrums von 120 u bis 150 u. Im Bereich geringer Massen ist eine starke Verunreinigung zu sehen. Das Massenspektrum zeigt, dass MAI beim Verdampfen u.a. in seine Zersetzungsprodukte CH_3I , NH_3 , HI und CH_3NH_2 zerfällt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Effizienz von Solarzellen seit 1990	4
2.1	Bandlücke und Rekombinationsprozesse	8
2.2	Banddiagramm und Kenngrößen	9
2.3	Anderson-Modell	10
2.4	Wachstumsmodi	11
2.5	Aufbau Dünnschichtsolarzelle und Perowskitsolarzelle	13
2.6	Schematische Darstellung der kubischen Form der Perowskit-Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) mit der chemischen Formel $CH_3NH_3PbI_3$	15
2.7	Strukturformel von spiro-MeOTAD.	16
2.8	Schematische Darstellung des DAISY-Sol Vakuumsystems.	18
2.9	Links: Schematische Darstellung der Coevaporationskammer. Die Grafik wurde modifiziert nach [73]. Rechts: Foto der Probenhalterung.	20
2.10	Fotos der Substrate nach jedem Depositionsschritt	23
2.11	Links: Energiediagramm von einer leitend mit dem Spektrometer verbundenen Probe. Rechts: Schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.	24
2.12	Ablauf eines Grenzflächenexperiments	26
2.13	Schematische Darstellung der Auswertung eines Grenzflächenexperiments	26
2.14	Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie [81].	27
2.15	Anregungsbirne und REM-Probenhalter für Querschnittsaufnahmen	29
2.16	Reflexion von Röntgenstrahlung am Kristallgitter	30
3.1	XRD an Perowskitschichten auf FTO- und ITO-Substraten hergestellt bei verschiedenen Drücken	35
3.2	REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast von Perowskitschichten auf einem FTO- und ITO-Substrat	36
3.3	PL-Messungen der Adsorbatschichten aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI bei unterschiedlichen Drücken auf FTO und ITO.	37
3.4	JU -Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und PbI_2 auf verschiedenen Substraten mit und ohne C_{60} hergestellt wurden.	41
3.5	JU -Kennlinien der Solarzellen mit der höchsten Effizienz, deren Perowskitschicht in der Coevaporation von MAI und PbI_2 auf FTO/ TiO_2 / C_{60} hergestellt wurde.	42
4.1	Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die mit gleichen Depositionsparametern hergestellt wurden	47
4.2	REM-Aufnahmen mit Sekundärelektronenkontrast der Basisschicht beim Zweistufenprozess. Das linke Bild zeigt aufgedampftes $PbCl_2$. Rechts ist eine nasschemisch aufgetragene PbI_2 -Schicht zu sehen.	49
4.3	Röntgendiffraktogramme von Adsorbatschichten, die mit unterschiedlicher MAI-Temperatur hergestellt wurden	50

4.4	REM-Aufnahmen von Perowskitschichten mit Variation der Substrattemperatur	51
4.5	XRD an Perowskitschichten aus der sequentiellen Deposition hergestellt mit verschiedenen MAI Tiegeltemperaturen	52
4.6	XRD an Perowskitschichten hergestellt mit sequentieller Deposition mit unterschiedlicher Umwandlungszeit mit MAI	54
4.7	Diffraktogramme der Adsorbatschichten	56
4.8	Übersicht über Zusammensetzung der Adsorbatschichten	57
4.9	REM Querschnittsaufnahmen der Adsorbatschichten	60
4.10	EDX Linienscans und Adsorbatschicht-Modelle	62
4.11	XRD an Perowskitschichten hergestellt in einer sequentiellen Deposition von PbI_2 und MAI bei unterschiedlichen Substrattemperaturen	64
4.12	REM-Aufnahmen von den präreaktiven Basisschichten PbCl_2 und PbI_2 sowie der resultierenden Perowskitschicht	66
4.13	Diffraktogramme der Adsorbatschichten	68
4.14	REM-Querschnittsaufnahmen von Adsorbatschichten aus der $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix, hergestellt mit Coevaporation	71
4.15	EDX-Linienscans von Adsorbatschichten aus der $3T_{\text{Sub}} \times 3P_{\text{N}_2}$ Matrix, hergestellt mit Coevaporation	72
5.1	Modifikation von TiO_2 nach Raman-Spektroskopie	76
5.2	Modifikation von TiO_2 nach XP-Spektroskopie	77
5.3	UV/Vis-Spektroskopie an ITOTiO_2	79
5.4	Banddiagramm von TiO_2 vor O_2 -Plasma Behandlung (links) und danach (rechts). Durch das O_2 -Plasma entsteht eine Bandverbiegung im Bereich der Oberfläche von etwa 0,5 eV.	79
5.5	UV/Vis- und PL-Spektroskopie an $\text{ITO/TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ -Proben	80
5.6	Bildung der Grenzfläche zwischen TiO_2 und Perowskit nach dem Anderson-Modell.	81
5.7	XP Spektren der Rumpfniveaus von I 3d, O 1s, Ti 2p, N 1s, C 1s und Pb 4f, aufgenommen nach jedem Depositionsschritt. Rechts ist jeweils die Depositionsdauer und die Dicke der Perowskitschicht angegeben.	83
5.8	Links: Normierte Intensität der Ti 2p _{3/2} - und O 1s-Niveaus logarithmisch aufgetragen über der Depositionszeit. Rechts: XP Spektren des Valenzbandes und UP Spektren der Sekundärelektronenkante.	84
5.9	Verlauf der Bindungsenergien und Austrittsarbeit mit zunehmender Depositionszeit.	85
5.10	Bandanpassung von TiO_2 im ersten Depositionsschritt. Die zuvor nach oben gebogenen Bänder biegen nach dem ersten Depositionsschritt zurück in ihre Ausgangslage.	86
5.11	Banddiagramm der Grenzfläche TiO_2 /Perowskit.	87
5.12	Bildung der Grenzfläche zwischen MAPbI_3 und spiro-MeOTAD nach dem Anderson-Modell. Die optische Bandlücke von spiro-MeOTAD von 2,98 eV wurde entnommen aus Krishna <i>et al.</i> [130].	89
5.13	XP Spektren der Rumpfniveaus von I 3d, O 1s, Ti 2p, N 1s, C 1s und Pb 4f, aufgenommen nach jedem Depositionsschritt. Rechts ist jeweils die Depositionsdauer und die Dicke der Perowskitschicht angegeben.	90
5.14	Links: Normierte Intensität der Pb 4f _{7/2} -, I 3d _{5/2} - und N 1s-Niveaus logarithmisch aufgetragen über der Depositionszeit. Rechts: XP Spektren des Valenzbandes und UP Spektren der Sekundärelektronenkante.	91
5.15	Verlauf der Bindungsenergien und Austrittsarbeit mit zunehmender Depositionszeit.	92

5.16	Banddiagramm der Grenzfläche MAPbI ₃ /spiro-MeOTAD.	93
5.17	Banddiagramm einer Perowskitesolarzelle mit klassischem Aufbau	94
5.18	Situation an der Grenzfläche zwischen TiO ₂ /C ₆₀ und C ₆₀ /MAPbI ₃ nach dem Anderson-Modell.	95
7.1	Temperaturkalibration der Substratheizung in der Coevaporationskammer. Die Temperatur an der Probenhalterung und die tatsächliche Temperatur auf dem Substrat sind über der Zeit aufgetragen.	101
7.2	EDX-Messungen der 3T _{Sub} x3P _{N2} Matrix im Zweistufenprozess.	102
7.3	Modelle für den Aufbau der Adsorbatschicht der Proben aus der 3T _{Sub} x3P _{N2} Matrix im Zweistufenprozess.	103
7.4	IV-Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskiteschicht in der Coevaporation von MAI und PbI ₂ bei verschiedenen Partialdrücken auf FTO/TiO ₂ -Substraten hergestellt wurden.	104
7.5	IV-Kennlinien der Solarzellen, deren Perowskiteschicht in der Coevaporation von MAI und PbI ₂ bei verschiedenen Partialdrücken auf ITO/TiO ₂ -Substraten hergestellt wurden.	105
7.6	Massenspektrum von MAI	106



Tabellenverzeichnis

3.1	Leistung der Solarzellen aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI bei unterschiedlichen Drücken auf FTO- und ITO-Substraten. Die Anzahl der Zellen gibt an, über wie viele Solarzellen auf dem jeweiligen Substrat gemittelt wurde.	38
3.2	Leistung der Solarzellen aus der Coevaporation von PbI_2 und MAI auf FTO- und ITO-Substraten mit und ohne C_{60} -Schicht am Frontkontakt. Die Anzahl der Zellen gibt an, über wie viele Solarzellen auf dem jeweiligen Substrat gemittelt wurde.	40
3.3	Leistung der „Champion“-Solarzellen hergestellt auf einem FTO/ TiO_2 / C_{60} -Substrat. . .	42
5.1	Experimentelle Details beim Grenzflächenexperiment TiO_2 /Perowskit.	82



Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG 2017): EEG.
- [2] BMWi. Erneuerbare Energien 2017.
- [3] BP. BP Statistical Review of World Energy 2017. 2017.
- [4] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861):338–344, 2001.
- [5] Fraunhofer ISE. Photovoltaics Report. Aktualisiert: 26. Februar 2018.
- [6] NREL. Best Research-Cell Efficiencies, 2018. URL <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [7] Brian O'Regan and Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353(6346):737–740, 1991.
- [8] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009.
- [9] Jeong-Hyeok Im, Chang-Ryul Lee, Jin-Wook Lee, Sang-Won Park, and Nam-Gyu Park. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 3(10):4088–4093, 2011.
- [10] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel, and Nam-Gyu Park. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific reports*, 2, 2012.
- [11] Michael M. Lee, Joël Teuscher, Tsutomu Miyasaka, Takurou N. Murakami, and Henry J. Snaith. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science (New York, N.Y.)*, 338(6107):643–647, 2012.
- [12] Christian Wehrenfennig, Mingzhen Liu, Henry J. Snaith, Michael B. Johnston, and Laura M. Herz. Charge-Carrier Dynamics in Vapour-Deposited Films of the Organolead Halide Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. *Energy & Environmental Science*, 7(7):2269–2275, 2014.
- [13] Michael Grätzel. The Light and Shade of Perovskite Solar Cells. *Nature Materials*, 13(9):838–842, 2014.
- [14] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science*, 342(6156):341–344, 2013.
- [15] Stefaan de Wolf, Jakub Holovsky, Soo-Jin Moon, Philipp Loper, Bjoern Niesen, Martin Ledinsky, Franz-Josef Haug, Jun-Ho Yum, and Christophe Ballif. Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance. *The journal of physical chemistry letters*, 5(6):1035–1039, 2014.

-
- [16] Mingzhen Liu, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature*, 501(7467):395–398, 2013.
- [17] Bo Chen, Jian Shi, Xiaojia Zheng, Yuan Zhou, Kai Zhu, and Shashank Priya. Ferroelectric solar cells based on inorganic–organic hybrid perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(15): 7699–7705, 2015.
- [18] J. Beilsten-Edmands, G. E. Eperon, R. D. Johnson, H. J. Snaith, and P. G. Radaelli. Non-ferroelectric nature of the conductance hysteresis in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-based photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 106(17):173502, 2015.
- [19] Zhaoning Song, Suneth C. Waththage, Adam B. Phillips, and Michael J. Heben. Pathways toward high-performance perovskite solar cells: Review of recent advances in organo-metal halide perovskites for photovoltaic applications. *Journal of Photonics for Energy*, 6(2):022001, 2016.
- [20] Mohammed Istafaul Haque Ansari, Ahsanulhaq Qurashi, and Mohammad Khaja Nazeeruddin. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35:1–24, 2018.
- [21] Christopher Eames, Jarvist M. Frost, Piers R. F. Barnes, Brian C. O’Regan, Aron Walsh, and M. Saiful Islam. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature communications*, 6:7497, 2015.
- [22] Victor W. Bergmann, Stefan A. L. Weber, F. Javier Ramos, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Michael Grätzel, Dan Li, Anna L. Domanski, Ingo Lieberwirth, Shahzada Ahmad, and Rüdiger Berger. Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell. *Nature communications*, 5:5001, 2014.
- [23] Anyi Mei, Xiong Li, Linfeng Liu, Zhiliang Ku, Tongfa Liu, Yaoguang Rong, Mi Xu, Min Hu, Jiangzhao Chen, Ying Yang, Michael Grätzel, and Hongwei Han. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science (New York, N.Y.)*, 345(6194): 295–298, 2014.
- [24] Tomas Leijtens, Giles E. Eperon, Nakita K. Noel, Severin N. Habisreutinger, Annamaria Petrozza, and Henry J. Snaith. Stability of Metal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(20):1500963, 2015.
- [25] Xiong Li, Manuel Tschumi, Hongwei Han, Saeed Salem Babkair, Raysah Ali Alzubaydi, Azhar Ahmad Ansari, Sami S. Habib, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel. Outdoor Performance and Stability under Elevated Temperatures and Long-Term Light Soaking of Triple-Layer Mesoporous Perovskite Photovoltaics. *Energy Technology*, 3(6): 551–555, 2015.
- [26] Michael Saliba, Taisuke Matsui, Ji-Youn Seo, Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Shaik M. Zakeeruddin, Wolfgang Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, and Michael Grätzel. Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy & environmental science*, 9(6): 1989–1997, 2016.
- [27] Marina R. Filip, Giles E. Eperon, Henry J. Snaith, and Feliciano Giustino. Steric engineering of metal-halide perovskites with tunable optical band gaps. *Nature communications*, 5:5757, 2014.

-
- [28] Shenghao Wang, Luis K. Ono, Matthew R. Leyden, Yuichi Kato, Sonia R. Raga, Michael V. Lee, and Yabing Qi. Smooth Perovskite Thin Films and Efficient Perovskite Solar Cells Prepared by the Hybrid Deposition Method. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(28):14631–14641, 2015.
- [29] Yixin Zhao and Kai Zhu. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ -Assisted One-Step Solution Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Structure, Charge-Carrier Dynamics, and Photovoltaic Properties of Perovskite Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(18):9412–9418, 2014.
- [30] Hui Yu, Feng Wang, Fangyan Xie, Wenwu Li, Jian Chen, and Ni Zhao. The Role of Chlorine in the Formation Process of “ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ” Perovskite. *Advanced Functional Materials*, 24(45):7102–7108, 2014.
- [31] Satyajit Gupta, Tatyana Bendikov, Gary Hodes, and David Cahen. CsSnBr_3 , A Lead-Free Halide Perovskite for Long-Term Solar Cell Application: Insights on SnF₂ Addition. *ACS Energy Letters*, 1(5):1028–1033, 2016.
- [32] Nakita K. Noel, Samuel D. Stranks, Antonio Abate, Christian Wehrenfennig, Simone Guarnera, Amir-Abbas Haghighirad, Aditya Sadhanala, Giles E. Eperon, Sandeep K. Pathak, Michael B. Johnston, Annamaria Petrozza, Laura M. Herz, and Henry J. Snaith. Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energy Environ. Sci.*, 7(9):3061–3068, 2014.
- [33] Aslihan Babayigit, Anitha Ethirajan, Marc Muller, and Bert Conings. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nature Materials*, 15(3):247–251, 2016.
- [34] Jeannette M. Kadro, Norman Pellet, Fabrizio Giordano, Alexey Ulianov, Othmar Müntener, Joachim Maier, Michael Grätzel, and Anders Hagfeldt. Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling. *Energy & Environmental Science*, 9(10):3172–3179, 2016.
- [35] Giles E. Eperon, Victor M. Burlakov, Pablo Docampo, Alain Goriely, and Henry J. Snaith. Morphological Control for High Performance, Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 24(1):151–157, 2014.
- [36] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature*, (499):316–320, 2013.
- [37] Sheng-Yi Hsiao, Hong-Lin Lin, Wei-Hung Lee, Wei-Lun Tsai, Kai-Ming Chiang, Wei-Yu Liao, Chen-Zheng Ren-Wu, Chien-Yu Chen, and Hao-Wu Lin. Efficient All-Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells by Controlling Reagent Partial Pressure in High Vacuum. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, (28):7013–7019, 2016.
- [38] Olga Malinkiewicz, Aswani Yella, Yong Hui Lee, Guillermo Mínguez Espallargas, Michael Graetzel, Mohammad K. Nazeeruddin, and Henk J. Bolink. Perovskite Solar Cells Employing Organic Charge-Transport Layers. *Nature Photonics*, 8(2):128–132, 2013.
- [39] Chang-Wen Chen, Hao-Wei Kang, Sheng-Yi Hsiao, Po-Fan Yang, Kai-Ming Chiang, and Hao-Wu Lin. Efficient and Uniform Planar-Type Perovskite Solar Cells by Simple Sequential Vacuum Deposition. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 26(38):6647–6652, 2014.
- [40] Laura Calió, Cristina Momblona, Lidon Gil-Escrig, Samrana Kazim, Michele Sessolo, Ángela Sastre-Santos, Henk J. Bolink, and Shahzada Ahmad. Vacuum Deposited Perovskite Solar Cells
-

Employing Dopant-Free Triazatruxene as the Hole Transport Material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 163:237–241, 2017.

- [41] Huanping Zhou, Qi Chen, and Yang Yang. Vapor-Assisted Solution Process for Perovskite Materials and Solar Cells. *MRS Bulletin*, 40(08):667–673, 2015.
- [42] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, Hoboken, NJ, 2007. ISBN 0-471-14323-5.
- [43] Peter Würfel. *Physik der Solarzellen Peter Würfel*. Spektrum, Heidelberg [u.a.], Akad. Verl., 1995. ISBN 3-86025-717-X.
- [44] Harald Ibach and Hans Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. ISBN 978-3-540-85794-5.
- [45] Andreas Klein. Semiconductor Interfaces: Skript zur Vorlesung, 2011.
- [46] Ulrich Weiler. *Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik*. 2005.
- [47] Torsten Finnberg. *Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [48] Daniel Abou-Ras, Thomas Kirchartz, and Uwe Rau, editors. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. ISBN 9783527410033.
- [49] R. L. Anderson. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid-State Electronics*, 5(5):341–351, 1962.
- [50] Bastian Siepchen. *Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [51] Milton Ohring. *Materials science of thin films: Deposition and structure*. Academic Press, San Diego, Calif., 2. ed. edition, 2002. ISBN 9780080491783.
- [52] Judith Schaffner. *Herstellung von CdTe-Dünnschichtsolarzellen bei reduzierten Abscheidetemperaturen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [53] Sebastian Siol. *Kupfer-Chalkogenide für photovoltaische Anwendungen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [54] Hans Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. ISBN 3642135927.
- [55] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399–459, 1984.
- [56] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75(4):2042–2047, 1994.
- [57] Ulrike Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8): 53–229, 2003.

-
- [58] Jay B. Patel, Jennifer Wong-Leung, Stephan van Reenen, Nobuya Sakai, Jacob Tse Wei Wang, Elizabeth S. Parrott, Mingzhen Liu, Henry J. Snaith, Laura M. Herz, and Michael B. Johnston. Influence of Interface Morphology on Hysteresis in Vapor-Deposited Perovskite Solar Cells. *Advanced Electronic Materials*, page 1600470, 2016.
- [59] Weijun Ke, Dewei Zhao, Corey R. Grice, Alexander J. Cimaroli, Jie Ge, Hong Tao, Hongwei Lei, Guojia Fang, and Yanfa Yan. Efficient planar perovskite solar cells using room-temperature vacuum-processed C₆₀ electron selective layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35):17971–17976, 2015.
- [60] Konrad Wojciechowski, Tomas Leijtens, Svetlana Siprova, Christoph Schlueter, Maximilian T. Hörantner, Jacob Tse-Wei Wang, Chang-Zhi Li, Alex K-Y Jen, Tien-Lin Lee, and Henry J. Snaith. C₆₀ as an Efficient n-Type Compact Layer in Perovskite Solar Cells. *The journal of physical chemistry letters*, 6(12):2399–2405, 2015.
- [61] Heetae Yoon, Seong Min Kang, Jong-Kwon Lee, and Mansoo Choi. Hysteresis-free low-temperature-processed planar perovskite solar cells with 19.1% efficiency. *Energy & Environmental Science*, 9(7):2262–2266, 2016.
- [62] L. J. Schmidt. Tracking down the truth of perovski. pages 31–32.
- [63] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1):3–26, 2000.
- [64] Isabel Mesquita, Luísa Andrade, and Adélio Mendes. Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:2471–2489, 2018.
- [65] Nam Joong Jeon, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang, Young Chan Kim, Seungchan Ryu, Jangwon Seo, and Sang Il Seok. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 517(7535):476–480, 2015.
- [66] Nam-Gyu Park. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(15):2423–2429, 2013.
- [67] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395(6702):583–585, 1998.
- [68] Julian Burschka, Amalie Dualah, Florian Kessler, Etienne Baranoff, Ngoc-Lê Cevey-Ha, Chenyi Yi, Mohammad K. Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(45):18042–18045, 2011.
- [69] Henry J. Snaith and Michael Grätzel. Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 89(26):262114, 2006.
- [70] Tomas Leijtens, Giles E. Eperon, Sandeep Pathak, Antonio Abate, Michael M. Lee, and Henry J. Snaith. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature communications*, 4:2885, 2013.
-

-
- [71] Youzhen Li, Xuemei Xu, Congcong Wang, Ben Ecker, Junliang Yang, Jinsong Huang, and Yongli Gao. Light-Induced Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Hybrid Perovskite Thin Film. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(7):3904–3910, 2017.
- [72] Daniel Bryant, Nicholas Aristidou, Sebastian Pont, Irene Sanchez-Molina, Thana Chotchunangatchaval, Scot Wheeler, James R. Durrant, and Saif A. Haque. Light and oxygen induced degradation limits the operational stability of methylammonium lead triiodide perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 9(5):1655–1660, 2016.
- [73] Carolin Wittich, Eric Mankel, Oliver Clemens, Kerstin Lakus-Wollny, Thomas Mayer, Wolfram Jaegermann, and Hans-Joachim Kleebe. Structural and compositional characteristics of vacuum deposited methylammonium lead halide perovskite layers in dependence on background pressure and substrate temperature. *Thin Solid Films*, 2018.
- [74] Luis K. Ono, Matthew R. Leyden, Shenghao Wang, and Yabing Qi. Organometal Halide Perovskite Thin Films and Solar Cells by Vapor Deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(18):6693–6713, 2016.
- [75] Rolf Schäfer and Peter C. Schmidt. *Methods in physical chemistry*. WiVCH, Weinheim [u.a.], 2011. ISBN 978-3-527-63685-3.
- [76] Henning Bubert, editor. *Surface and thin film analysis: Principles, instrumentation, applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. ISBN 3-527-60016-7.
- [77] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Jill Chastain, and Roger C. King Jr., editors. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995. ISBN 0-9648124-1-X.
- [78] Ray F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Imprint: Springer, Boston, MA, 2005. ISBN 0-387-25800-0.
- [79] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [80] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*, 3(5):211–225, 1981.
- [81] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [82] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV. *Surface and Interface Analysis*, 20(1):77–89, 1993.
- [83] Manfred von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 109(9-10): 553–572, 1938.
- [84] Bruker AXS: Karlsruhe, Germany. Topas V5, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, User’s Manual. 2014.

-
- [85] J. F. Condeles, R. C. Z. Lofrano, J. M. Rosolen, and M. Mulato. Stoichiometry, surface and structural characterization of lead iodide thin films. *Brazilian Journal of Physics*, 36(2a):320–323, 2006.
- [86] Tom Baikie, Yanan Fang, Jeannette M. Kadro, Martin Schreyer, Fengxia Wei, Subodh G. Mhaisalkar, Michael Graetzel, and Tim J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, (18):5628–5641, 2013.
- [87] Bruno Brunetti, Carmen Cavallo, Andrea Ciccioli, Guido Gigli, and Alessandro Latini. On the Thermal and Thermodynamic (In)Stability of Methylammonium Lead Halide Perovskites. *Scientific reports*, 6:31896, 2016.
- [88] L. H. Brixner, H.-Y. Chen, and C. M. Foris. X-ray study of the $\text{PbCl}_{2-x}\text{I}_x$ and $\text{PbBr}_{2-x}\text{I}_x$ systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 40(3):336–343, 1981.
- [89] E. A. Davis and N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179):0903–0922, 1970.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [91] Jacobus J. van Franeker, Koen H. Hendriks, Bardo J. Bruijnaers, Verhoeven, Martinus W. G. M., Martijn M. Wienk, and René A. J. Janssen. Monitoring Thermal Annealing of Perovskite Solar Cells with In Situ Photoluminescence. *Advanced Energy Materials*, 7(7):1601822, 2017.
- [92] Anton Sundqvist, Oskar J. Sandberg, Mathias Nyman, Jan-Henrik Smått, and Ronald Österbacka. Origin of the S-Shaped JV Curve and the Light-Soaking Issue in Inverted Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 6(6):1502265, 2016.
- [93] B. Y. Finck and B. J. Schwartz. Understanding the origin of the S-curve in conjugated polymer/fullerene photovoltaics from drift-diffusion simulations. *Applied Physics Letters*, 103(5):053306, 2013.
- [94] Ghada Abdelmageed, Leila Jewell, Kaitlin Hellier, Lydia Seymour, Binbin Luo, Frank Bridges, Jin Z. Zhang, and Sue Carter. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI_3 perovskite thin films and solar cells. *Applied Physics Letters*, 109(23):233905, 2016.
- [95] Amalie Dualeh, Nicolas Tétreault, Thomas Moehl, Peng Gao, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Effect of Annealing Temperature on Film Morphology of Organic-Inorganic Hybrid Pervoskite Solid-State Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 24(21):3250–3258, 2014.
- [96] Wan-Jian Yin, Hangyan Chen, Tingting Shi, Su-Huai Wei, and Yanfa Yan. Origin of High Electronic Quality in Structurally Disordered $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and the Passivation Effect of Cl and O at Grain Boundaries. *Advanced Electronic Materials*, 1(6):1500044, 2015.
- [97] Lin Fan, Yi Ding, Jingshan Luo, Biao Shi, Xin Yao, Changchun Wei, Dekun Zhang, Guangcai Wang, Yun Sheng, Yifeng Chen, Anders Hagfeldt, Ying Zhao, and Xiaodan Zhang. Elucidating the role of chlorine in perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16):7423–7432, 2017.
-

-
- [98] Silvia Colella, Edoardo Mosconi, Paolo Fedeli, Andrea Listorti, Francesco Gazza, Fabio Orlandi, Patrizia Ferro, Tullo Besagni, Aurora Rizzo, Gianluca Calestani, Giuseppe Gigli, Filippo de Angelis, and Roberto Mosca. MAPbI_{3-x}Cl_x Mixed Halide Perovskite for Hybrid Solar Cells: The Role of Chloride as Dopant on the Transport and Structural Properties. *Chemistry of Materials*, 25(22):4613–4618, 2013.
- [99] Eva L. Unger, Andrea R. Bowring, Christopher J. Tassone, Vanessa L. Pool, Aryeh Gold-Parker, Rongrong Cheacharoen, Kevin H. Stone, Eric T. Hoke, Michael F. Toney, and Michael D. McGehee. Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 26(24):7158–7165, 2014.
- [100] I. Deretzis, A. Alberti, G. Pellegrino, E. Smecca, F. Giannazzo, N. Sakai, T. Miyasaka, and A. La Magna. Atomistic origins of CH₃NH₃PbI₃ degradation to PbI₂ in vacuum. *Applied Physics Letters*, 106(13):131904, 2015.
- [101] Emilio J. Juarez-Perez, Zafer Hawash, Sonia R. Raga, Luis K. Ono, and Yabing Qi. Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Energy & environmental science*, 9(11):3406–3410, 2016.
- [102] Muge Acik, Todd M. Alam, Fangmin Guo, Yang Ren, Byeongdu Lee, Richard A. Rosenberg, John F. Mitchell, In Kee Park, Geunsik Lee, and Seth B. Darling. Substitutional Growth of Methylammonium Lead Iodide Perovskites in Alcohols. *Advanced Energy Materials*, 131:1701726, 2017.
- [103] Yucheng Liu, Zhou Yang, Dong Cui, Xiaodong Ren, Jiankun Sun, Xiaojing Liu, Jingru Zhang, Qingbo Wei, Haibo Fan, Fengyang Yu, Xu Zhang, Changming Zhao, and Shengzhong Frank Liu. Two-Inch-Sized Perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 27(35):5176–5183, 2015.
- [104] Amalie Dualeh, Peng Gao, Sang Il Seok, Mohammad Khaja Nazeeruddin, and Michael Grätzel. Thermal Behavior of Methylammonium Lead-Trihalide Perovskite Photovoltaic Light Harvesters. *Chemistry of Materials*, 26(21):6160–6164, 2014.
- [105] Jinhyun Kim, Taehyun Hwang, Sangheon Lee, Byungho Lee, Jaewon Kim, Gil Su Jang, Seunghoon Nam, and Byungwoo Park. Solvent and Intermediate Phase as Boosters for the Perovskite Transformation and Solar Cell Performance. *Scientific reports*, 6:25648, 2016.
- [106] Baohua Wang, King Young Wong, Xudong Xiao, and Tao Chen. Elucidating the Reaction Pathways in the Synthesis of Organolead Trihalide Perovskite for High-Performance Solar Cells. *Scientific reports*, 5:10557, 2015.
- [107] Yue-Yu Zhang, Shiyu Chen, Peng Xu, Hongjun Xiang, Xin-Gao Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Intrinsic Instability of the Hybrid Halide Perovskite Semiconductor CH₃NH₃PbI₃. <https://arxiv.org/abs/1506.01301>, 2015.
- [108] G. P. Nagabhushana, Radha Shivaramaiah, and Alexandra Navrotsky. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(28):7717–7721, 2016.

-
- [109] Qi Chen, Huanping Zhou, Ziruo Hong, Song Luo, Hsin-Sheng Duan, Hsin-Hua Wang, Yongsheng Liu, Gang Li, and Yang Yang. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, 136(2):622–625, 2014.
- [110] Otakar Frank, Marketa Zukalova, Barbora Laskova, Jenő Kürti, János Koltai, and Ladislav Kavan. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 14(42):14567–14572, 2012.
- [111] Konrad Schwanitz. *The TiO₂/Dye/Electrolyte Interface in the Dye Sensitized Solar Cell*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [112] Verena Pfeifer, Paul Erhart, Shunyi Li, Karsten Rachut, Jan Morasch, Joachim Brötz, Philip Reckers, Thomas Mayer, Sven Rühle, Arie Zaban, Iván Mora Seró, Juan Bisquert, Wolfram Jaegermann, and Andreas Klein. Energy Band Alignment between Anatase and Rutile TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(23):4182–4187, 2013.
- [113] Zhaoming Zhang, Shin-Puu Jeng, and Victor E. Henrich. Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO₂ (110) surfaces determined by resonant photoemission. *Physical Review B*, 43(14):12004–12011, 1991.
- [114] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Warren, T. K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, and F. Wiame. Comparison of the electronic structure of anatase and rutile TiO₂ single-crystal surfaces using resonant photoemission and x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 75(3):1939, 2007.
- [115] Guangming Liu, A. Klein, A. Thissen, and W. Jaegermann. Electronic properties and interface characterization of phthalocyanine and Ru-polypyridine dyes on TiO₂ surface. *Surface Science*, 539(1-3):37–48, 2003.
- [116] Guangming Liu, W. Jaegermann, Jianjun He, Villy Sundström, and Licheng Sun. XPS and UPS Characterization of the TiO₂/ZnPcGly Heterointerface: Alignment of Energy Levels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(23):5814–5819, 2002.
- [117] Houda Ennaceri, Mourad Boujnah, Abdelhafed Taleb, Asmae Khaldoun, Rodrigo Sáez-Araoz, Ahmed Ennaoui, Abdallah El Kenz, and Abdelilah Benyoussef. Thickness effect on the optical properties of TiO₃-anatase thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis: Experimental and ab initio study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30):19467–19480, 2017.
- [118] A. Gowri manohari, S. Dhanapandian, K. Santhosh Kumar, and T. Mahalingam. Optimization of Deposition Parameters on the Physical Properties of TiO₂ Thin Films by Spray Pyrolysis Technique. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 3(1):1–6, 2014.
- [119] R. Ayouchi, C. Casteleiro, R. Schwarz, J. R. Barrado, and F. Martín. Optical properties of TiO₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis from aqueous solutions. *physica status solidi (c)*, pages NA–NA, 2010.
- [120] Paul M. Dietrich, Nora Graf, Thomas Gross, Andreas Lippitz, Simone Krakert, Björn Schüpbach, Andreas Terfort, and Wolfgang E. S. Unger. Amine species on self-assembled monolayers of ω -aminothioliates on gold as identified by xps and nexafs spectroscopy. 42:1184–1187, 2010. ISSN 0142-2421. doi: 10.1002/sia.3224.
-

-
- [121] J. J. Chen and N. Winograd. The adsorption and decomposition of methylamine on $\text{pd}\{111\}$. 326: 285–300, 1995. ISSN 00396028. doi: 10.1016/0039-6028(94)00817-5.
- [122] Selina Olthof and Klaus Meerholz. Substrate-dependent electronic structure and film formation of MAPbI_3 perovskites. *Scientific reports*, 7:40267, 2017.
- [123] Lijia Liu, John A. McLeod, Rongbin Wang, Pengfei Shen, and Steffen Duhm. Tracking the formation of methylammonium lead triiodide perovskite. *Applied Physics Letters*, 107(6):061904, 2015.
- [124] Yu Kwon Kim, Byungwook Jeon, and Hui Joon Park. Interfacial Electronic Structure of Methylammonium Lead Iodide Grown on a Mesoporous TiO_2 Layer on F-Doped Tin Oxide Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(39):22460–22465, 2016.
- [125] G. Xiong, R. Shao, T. C. Droubay, A. G. Joly, K. M. Beck, S. A. Chambers, and W. P. Hess. Photoemission Electron Microscopy of TiO_2 Anatase Films Embedded with Rutile Nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, 17(13):2133–2138, 2007.
- [126] David O. Scanlon, Charles W. Dunnill, John Buckeridge, Stephen A. Shevlin, Andrew J. Logsdail, Scott M. Woodley, C. Richard A. Catlow, Michael J. Powell, Robert G. Palgrave, Ivan P. Parkin, Graeme W. Watson, Thomas W. Keal, Paul Sherwood, Aron Walsh, and Alexey A. Sokol. Band alignment of rutile and anatase TiO_2 . *Nature Materials*, 12(9):798–801, 2013.
- [127] Shi Chen, Teck Wee Goh, Dharani Sabba, Julianto Chua, Nripan Mathews, Cheng Hon Alfred Huan, and Tze Chien Sum. Energy level alignment at the methylammonium lead iodide/copper phthalocyanine interface. *APL Materials*, 2(8):081512, 2014.
- [128] Daniel Pérez-Del-Rey, Dávid Forgács, Eline M. Hutter, Tom J. Savenije, Dennis Nordlund, Philip Schulz, Joseph J. Berry, Michele Sessolo, and Henk J. Bolink. Strontium Insertion in Methylammonium Lead Iodide: Long Charge Carrier Lifetime and High Fill-Factor Solar Cells. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(44):9839–9845, 2016.
- [129] Philip Schulz, Jan O. Tiepelt, Jeffrey A. Christians, Igal Levine, Eran Edri, Erin M. Sanehira, Gary Hodes, David Cahen, and Antoine Kahn. High-Work-Function Molybdenum Oxide Hole Extraction Contacts in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 8(46):31491–31499, 2016.
- [130] Anurag Krishna, Dharani Sabba, Hairong Li, Jun Yin, Pablo P. Boix, Cesare Soci, Subodh G. Mhaisalkar, and Andrew C. Grimsdale. Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells. *Chem. Sci.*, 5(7):2702–2709, 2014.
- [131] Luis K. Ono, Philip Schulz, James J. Endres, Gueorgui O. Nikiforov, Yuichi Kato, Antoine Kahn, and Yabing Qi. Air-Exposure-Induced Gas-Molecule Incorporation into Spiro-MeOTAD Films. *The journal of physical chemistry letters*, 5(8):1374–1379, 2014.
- [132] Philip Schulz, Eran Edri, Saar Kirmayer, Gary Hodes, David Cahen, and Antoine Kahn. Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells. *Energy & environmental science*, 7(4):1377–1381, 2014.
- [133] Jochen Fritsche. *Halbleitergrenzflächen polykristalliner CdTe-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2003.

-
- [134] Huanping Zhou, Qi Chen, Gang Li, Song Luo, Tze-bing Song, Hsin-Sheng Duan, Ziruo Hong, Jingbi You, Yongsheng Liu, and Yang Yang. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 345(6196):542–546, 2014.
- [135] Anne Fuchs. *Der Frontkontakt der CdTe-Dünnschichtsolarzelle: Charakterisierung und Modifizierung von Puffer- und Fensterschichten und deren Grenzflächen*. PhD thesis, TU Darmstadt, 2015.
- [136] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam. Electrical and optical properties of reactively evaporated indium tin oxide (ITO) films dependence on substrate temperature and tin concentration. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (22):206–209, 1989.
- [137] Corinna Hein. *Anpassung der elektronischen Struktur an organischen Heterokontakten*. PhD thesis, TU Darmstadt, 2012.
- [138] Xue Liang Yang, Jin Xiang Deng, Ting Li, Yang Qin, and Le Kong. Preparation of C₆₀ Thin Film and Investigation of its Optical Properties. *Advanced Materials Research*, 194-196:2317–2321, 2011.
- [139] Lof, M. A. van Veenendaal, Koopmans, Jonkman, and Sawatzky. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀. *Physical review letters*, 68(26):3924–3927, 1992.
- [140] Ming-Fai Lo, Zhi-Qiang Guan, Tsz-Wai Ng, Chiu-Yee Chan, and Chun-Sing Lee. Electronic Structures and Photoconversion Mechanism in Perovskite/Fullerene Heterojunctions. *Advanced Functional Materials*, 25(8):1213–1218, 2015.
- [141] Philip Schulz, Luisa L. Whittaker-Brooks, Bradley A. MacLeod, Dana C. Olson, Yueh-Lin Loo, and Antoine Kahn. Electronic Level Alignment in Inverted Organometal Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, 2(7):1400532, 2015.



Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- L. Dimesso, C. Wittich, T. Mayer, W. Jaegermann. Phase-change behavior of hot-pressed methylammonium lead bromide hybrid perovskites. *J Mater Sci*, 54(3): 2001-2015, 2018.
- N. Schulz, R. Hausbrand, C. Wittich, L. Dimesso, W. Jaegermann. XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part II. SEI-Composition and Formation inside Composite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 165(5): A833-A846, 2018.
- C. Wittich, E. Mankel, O. Clemens, K. Lakus-Wollny, T. Mayer, W. Jaegermann, H.-J. Kleebe. Structural and compositional characteristics of vacuum deposited methylammonium lead halide perovskite layers in dependence on background pressure and substrate temperature. *Thin Solid Films*, 650: 51-57, 2018.
- I. Martinaiou, A. Shahraei, F. Grimm, H. Zhang, C. Wittich, S. Klemen, S. J. Dolique, H.-J. Kleebe, R. W. Stark, U. I. Kramm. Effect of metal species on the stability of Me-N-C catalysts during accelerated stress tests mimicking the start-up and shut-down conditions. *Electrochimica Acta*, 243: 183-196, 2017.
- N. Weidler, S. Paulus, J. Schuch, J. Klett, S. Hoch, P. Stenner, A. Maljusch, J. Brötz, C. Wittich, B. Kaiser, W. Jaegermann. CoOx thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18: 10708, 2016.

Konferenzbeiträge

- Poster: C. Wittich, C. Das, M. Stöhr, T. Hellmann, M. Wußler, N. Schäfer, E. Mankel, T. Mayer, H.-J. Kleebe, W. Jaegermann. Electronic Structure of all Interfaces in a Perovskite Solar Cell. PSCO Oxford, 2017.
- Vortrag: C. Wittich, T. Hellmann, M. Wußler, T. Mayer, H.-J. Kleebe, W. Jaegermann. Electronic Structure of the Interfaces between the Perovskite Absorber Layer and the Surrounding Transport Layers in Perovskite Solar Cells. MRS Spring Meeting Phoenix, Arizona, 2017.
- Poster: C. Wittich, M. Wußler, P. Reckers, R. Dachauer, C. Loho, A. Beneš, O. Clemens, T. Mayer, W. Jaegermann, H.-J. Kleebe. Morphology studies of CH₃NH₃PbI₃ perovskite layers fabricated with a two step PVD process with SEM. EMRS Lille, 2015.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allem Menschen bedanken, die mich auf verschiedenste Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, diese Arbeit im Fachbereich Material- und Geowissenschaften in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung durchzuführen. Achim, vielen Dank für deine ständige Unterstützung, Motivation und die vielen, wertvollen Diskussionen.

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich ebenfalls für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und für die Bereitstellung dieses spannenden Themas sowie die gute Zusammenarbeit über zwei Arbeitsgruppen hinweg. Vielen Dank für die regelmäßigen Anregungen, die fortwährende Unterstützung sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ass. Prof. Dr. Oliver Clemens danke ich herzlich für die intensive Unterstützung bei der Auswertung von XRD-Daten und dem Erstellen einer Veröffentlichung. Danke auch an Mohammad Ali Nowroozi und seine Kollegen für die Durchführung der XRD-Messungen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Dr. Eric Mankel für die Betreuung der Arbeit, die vielen Diskussionen und die Unterstützung bei Schwierigkeiten. Vielen Dank für deine Hilfe beim Erstellen der Publikation sowie für das Korrekturlesen der Dissertation.

Bei Dr. Thomas Mayer bedanke ich mich ebenfalls für die Betreuung der Arbeit, die vielen Anregungen bei Teambesprechungen und die Unterstützung bei der Publikation.

Vielen Dank an Dr. Lucangelo Dimesso, Dr. Chittaranjan Das, Michael Wussler, Ralph Dachauer, Claudiu Mortan, Tim Hellmann, Kerstin Lakus-Wollny sowie allen HiWis, Bachelor- und Masterstudenten des Perowskit-Teams für die gemeinsame Zeit, die gegenseitige Unterstützung im Labor und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Danke an alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung für das gute Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft.

Benjamin Juretzka danke für die Raman-Messung und Andreas Hubmann für die Einweisung am UV/Vis-Spektrometer und Unterstützung beim Erstellen und Auswerten von Transmissionsmessungen.

Mein herzlicher Dank gilt außerdem allen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Geomaterialwissenschaft, Kerstin Stricker, Mathis Müller, Stefania Hapis, Maximilian Trapp, Dr. Leopoldo Molina-Luna, Dr. Michael Duerrschnabel, Dr. Stefan Lauterbach, Angelika Willführ, Prof. Dr. Ute Kolb, allen HiWis, Bachelor- und Masterstudenten sowie insbesondere Alexander Zintler für die tolle gemeinsame Zeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und Unterstützung beim Üben von Vorträgen etc.

Danke auch an Ulrike Kunz für die Einweisung ins REM und die Unterstützung bei Schwierigkeiten.

Darüber hinaus gilt mein herzlicher Dank der Exzellenz-Graduiertenschule für Energiesysteme und Energietechnik für die finanzielle Unterstützung. Insbesondere bedanke ich mich bei Dr. Tanja Drobek für die vielen hilfreichen Gespräche, bei Heide Rinnert und Vera Becker für die Hilfe bei administrativen Herausforderungen und bei den Doktoranden für eine spannende, gemeinsame Zeit.

Danke an Claudia Weißmann, Steffi Weyand, Sarah Steiner, Marleen Fischer, Cedric Sehrt, Sebastian Klemenz, Lisa Werne und viele andere, mit denen ich mich immer wieder austauschen und auch Freundschaften schließen konnte. Vielen Dank an meine Kommilitonen und Freunde, an Ina, Sebastian, Gregor und alle anderen, die mir bei zahlreichen Abendessen und anderen Aktivitäten immer ein offenes Ohr geschenkt, auf meine Wohnung aufgepasst und mich in jeder Hinsicht unterstützt haben. Ihr habt meine Zeit als Doktorandin zu einer wunderschönen Zeit gemacht, an die ich mich immer gerne erinnern werde.

Herzlichen Dank an meinen Onkel Kurt für das spontane Korrekturlesen der Arbeit trotz Kirmes.

Ein ganz großes Dankeschön gilt zum Schluss meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester, für die Unterstützung und den Rückhalt, den ihr mir gebt.

Lebenslauf

Carolyn Wittich

Persönliche Daten

Geburtsdatum	14.04.1988
Geburtsort	Darmstadt

Praktische Erfahrung

Seit 01/2019	Consultant ifb AG
04/2013 - 09/2013	Wissenschaftliche Hilfskraft Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
07/2007 - 08/2007	Aushilfe Bauabteilung KfH Kuratorium für Dialyse und Nierentransplantation e.V.
07/2006 - 06/2007	Aushilfe Ingenieurbüro Krebs und Kiefer

Schul- und Hochschulausbildung

Seit 10/2013	Promotionsstudentin TU Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften Exzellenz-Graduiertenschule für Energiewissenschaft und Energietechnik
10/2010 - 04/2013	Studium Master Technische Physik TU Darmstadt und Lunds Universität in Lund, Schweden Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg Abschluss: Master of Science mit Note 1,8 (gut)
10/2007 - 09/2010	Studium Bachelor Physik TU Darmstadt Abschluss: Bachelor of Science mit Note 2,4 (gut)
08/1998 - 07/2007	Liebfrauenschule (Gymnasium) Bensheim Abschluss: Abitur mit Note 2,4 (gut)



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 21. August 2019

(C. Wittich)